PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 17 — 1. September 1933 — Redaktionsschluß für Nr. 19 am 14. September 1933. — 34. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

B. G. Whitmore, Messungen der Leitfähigkeit einiger schwachen Elektrolyten und Glyzerinlösungen mit 75-cm-Wellen. S. 649.

H. Geest, Die Temperaturabhängigkeit der Dispersion der Leitfähigkeit. S. 660.

M. Knoll und G. Lubszynski, Elektronenmikroskopische Abbildung durch Sekundärelektronen. S. 671.

H. Löwy, Über die Dielektrizitätskonstante von Volkenroda. S. 674.

J. O. Brand, Über eine Anordnung zur Bestimmung der Farbenempfindlichkeit photographischer Schichten. S. 677.

G. Nadjakoff, Über die Kapazitätsgrößen des Quadrantelektrometers nach Dolezalek. S. 682.

E. Vogt, Die Suszeptibilitäten paramagnetischer Lösungen. S. 687.

Besprechungen:

E. Lecher, Lehrbuch der Physik für Mediziner, Biologen und Psychologen. 7. Aufl. S. 688.

Personalien. S. 688.

Gesuche. S. 688.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Messungen der Leitfähigkeit einiger schwachen Elektrolyten und Glyzerinlösungen mit 75-cm-Wellen[1].

Von Bernard George Whitmore.

I. Versuche an schwachen Elektrolyten.

1. Einleitung und Problemstellung.

Untersuchungen (1)[2] der Dispersion der Leitfähigkeit elektrolytischer Lösungen haben in den letzten Jahren wichtige Bestätigungen der Debyeschen Auffassung über die Natur dieser Lösungen gebracht. Die Debyesche Theorie (2) ist jetzt sehr bekannt; wir erinnern hier nur daran, daß sie die Leitfähigkeitsabnahme auf zwei verschiedene Wirkungen der „Ionenwolke" zurückführt — auf die „Relaxationskraft", die von der Dissymmetrie der Ionenwolke bei Bewegungen des Zentralions herrührt, und die „elektrophoretische Kraft", die durch die entgegengesetzte Bewegung der Ionenwolke verursacht wird. Von diesen beiden ist nun die Relaxationskraft im Bereich der kurzen Radiowellen frequenzabhängig, da Änderungen im Zustand der Ionenwolke nur in einer endlichen Zeit entstehen können. Debye und Falkenhagen (3) haben aus diesem Grunde eine Dispersion der Leitfähigkeit elektrolytischer Lösungen vorausgesagt, die dann nachträglich in einer Reihe experimenteller Arbeiten an starken Elektrolyten quantitativ gut bestätigt worden ist.

Es scheint also ganz allgemein von Interesse, solche Untersuchungen auch auf schwachen Elektrolyten auszudehnen. Die schwachen Elektrolyten sind bestimmt nur teilweise dissoziiert, trotzdem wird man erwarten können, daß zwischen den vorhandenen Ionen die elektrostatischen Kräfte wie bei starken Elektrolyten wirken werden, und daß das Vorhandensein ungeladener Moleküle keinen merklichen Einfluß auf diese Kräfte ausüben wird. Dispersion im Sinne Debyes und Falkenhagens ist also auch bei schwachen Elektrolyten, allerdings nur in geringerem Grade, zu erwarten und ist theoretisch für einfache Elektrolyte quantitativ zu berechnen, sobald man die wirkliche Ionenkonzentration kennt.

Außerdem gibt es zwei Gründe, die solche Messungen besonders wünschenswert erscheinen lassen. Der erste rührt von einem Vergleich mit Messungen von M. Wien (4) und seinen Mitarbeitern der Leitfähigkeit elektrolytischer Lösungen bei sehr hohen Spannungen her. Unter genügend hohen Spannungen bewegt sich ein Ion so schnell, daß es in der „Relaxationszeit" ein Vielfaches der Dicke der entsprechenden Ionenwolke zurücklegt. Es bleibt also niemals genügend lange Zeit an einem Ort, damit sich überhaupt eine Ionenwolke bilden kann, und beide von der Ionenwolke verursachten bremsenden Kräfte fallen fort. Wir erwarten also auch hier eine Leitfähigkeitszunahme, ähnlich der Zunahme bei hoher Frequenz, nur mit dem Unterschied, daß die Ionenwolke selber bei genügend hoher Spannung verschwindet, bei hoher

1) Leipziger Dissertation.

2) Die Zahlen in den Klammern beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Schluß der Arbeit.

Frequenz im Bereich der Radiowellen aber nur ihre Dissymmetrie. Zwischen Hochfrequenz- und Hochspannungseffekt ist daher ein Parallelismus zu erwarten, der tatsächlich für die starken Elektrolyten gefunden worden ist (5). Messungen an schwachen Elektrolyten haben sehr viel größere Hochspannungseffekte ergeben als erwartet worden sind (6). Es scheint hier außer

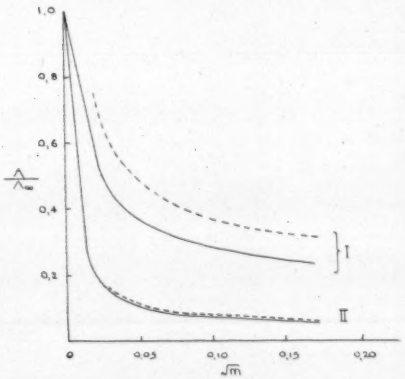

Fig. 1.
I $Ca_2Fe(CN)_6$ in Wasser. II CdJ_2 in Azeton.
—— Niederfrequenz-Leitfähigkeit.
- - - Hochfrequenz-Leitfähigkeit (100 cm Welle).

den elektrostatischen Kräften noch etwas anderes eine Rolle zu spielen, vielleicht eine Änderung des Dissoziationsgrades unter den hohen Spannungen oder den hohen Ionengeschwindigkeiten. Dieses „anomale" Verhalten gibt Messungen der Dispersion dieser Lösungen, infolge des erwähnten Parallelismus der Effekte, ein besonderes Interesse.

Der zweite Grund ist der, daß wir durch Dispersionsmessungen wohl in der Lage sind, besonders deutlich den Unterschied zwischen gewissen starken Elektrolyten und den schwachen zu zeigen. Die Äquivalentleitfähigkeit eines starken, sowohl wie die eines schwachen Elektrolyten nimmt mit zunehmender Konzentration ab, und bei einem mehrwertigen starken Elektrolyten kann diese Abnahme so groß sein, daß die (Λ, c) Kurve kaum von der eines schwachen Elektrolyten zu unterscheiden ist. Dieses ist auch aus der Fig. 1 zu ersehen.

In der Fig. 1 sind die Äquivalentleitfähigkeiten eines starken ($Ca_2Fe(CN)_6$ in Wasser) und eines schwachen (CdJ_2 in Azeton) Elektrolyten aufgetragen. Die Ursachen der Leitfähigkeitsabnahme sind aber in den beiden Fällen grundsätzlich verschieden: im ersten Falle die interionischen Kräfte ohne merkliche Änderung des Dissoziationsgrades, im zweiten Änderung des Dissoziationsgrades ohne bedeutende Wirkung der Ionenkräfte.

Bei Anwendung einer genügend hohen Frequenz sind wir nun in der Lage, einen großen Teil der Wirkung der Ionenkräfte aufzuheben, den Dissoziationsgrad dagegen werden wir dadurch wahrscheinlich nicht beeinflussen. Im Falle eines starken Elektrolyten bedeutet dies, daß wir einen beträchtlichen Teil der gesamten Leitfähigkeitsabnahme aufheben können; je größer die ursprüngliche Abnahme ist, desto größer wird die relative Zunahme bei Hochfrequenz bei richtig gewählter Frequenz. Bei einem schwachen Elektrolyten dagegen können wir nur einen unbedeutenden Teil der gesamten Abnahme aufheben. Dieser deutliche Unterschied zwischen den beiden Fällen ist auch in der obigen Figur gezeigt. Bei größeren Konzentrationen des $Ca_2Fe(CN)_6$ (in Glyzerin) hat Gaertner (7) eine Hochfrequenzleitfähigkeit (bei 16 m) sechsmal so groß wie die niederfrequente gefunden. Wenn die Kurve für CdJ_2 in Azeton von denselben Faktoren bestimmt war, müßten wir einen noch größeren Effekt finden. In der Tat ist, wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wird, nur eine relativ kleine Erhöhung (10 Proz.) zu erhalten. Dispersionsmessungen geben also direkte Auskunft über die wichtige Frage, wie weit die Leitfähigkeitsabnahme von interionischen Kräften, wie weit vom Dissoziationsgrad herrührt.

2. Experimentelle Methode.

Zur Bestimmung der Hochfrequenzeffekte wurde hier die Zahnsche Methode verwendet; die Apparatur war, mit wenigen Modifikationen, dieselbe, wie sie schon früher von Mizushima und Sack (8) benutzt wurde, und braucht deshalb hier nicht im einzelnen beschrieben zu werden. Im Erregerkreis wurde ein Phillips-Z-Rohr in der Barkhausen-Kurz-Schaltung verwendet, mit 180 bis 220 Volt Gitterspannung je nach dem Rohre, um jeweils die größte Schwingenergie zu erhalten. Die Wellenlänge lag immer zwischen 74 und 78 cm.

Das Wesentliche der Methode besteht darin, daß man in einem Resonanzkreise die Wirbelstromdämpfung mißt, die durch Einführung der zu untersuchenden Lösung in einer kleinen Flasche (5 cm Durchmesser, 7 cm Höhe) verursacht wird. Der Resonanzkreis ist ein Lechersches Drahtsystem, das, zur Einstellung auf Resonanz, als Ganzes durch eine Schirmwand mittels einer Einstellschraube geschoben wird. Die Flasche steht im Strombauch mitten in einem Messingbügel am anderen Ende des Systems.

Die natürliche Dämpfung des Systems darf offenbar nicht viel größer als die durch die Lösungen bedingte sein, und ist – wie Zahn schon früher betonte (9) – wesentlich durch die Kontakte an der Schirmwand bestimmt. Unmittelbar hinter, und im elektrischen Kontakt an der Wand wurde eine Kupferkante festgemacht. Auf dieser Kante wurden die Drähte des Resonanzkreises mit einem Stück Hartgummi mittels Schrauben und Federn festgedrückt. Ein sehr guter, aber trotzdem beweglicher Kontakt wurde auf diese Weise erhalten. Kupferdrähte ergaben die geringste Dämpfung, jedoch wurden bronzene Drähte bevorzugt, weil mit diesen der Kontaktwiderstand bei Bewegung des Kreises konstant blieb.

Zwecks genauer Einstellung der Flasche wurde unten an der Flasche eine Hartgummiplatte angekittet. In der Platte waren drei Grammophonnadeln, deren ein wenig abgerundete Spitzen auf drei harten stählernen Schraubköpfen standen. Die Schraubköpfe waren – nach Kelvin – in „Punkt, Linie und Ebene" geschliffen. Diese Vorrichtung ermöglichte eine ganz ungezwungene und trotzdem sehr genaue Einstellung.

Versuchs- und Vergleichslösungen, besonders bei ungleichen Wertigkeiten, zeigen einen kleinen DK.-Unterschied. Infolgedessen rücken die Resonanzkurven ein wenig auseinander. Bei der hier erreichten Resonanzschärfe genügte es also nicht, die Ausschläge bei einer festen Lage des Resonanzkreises in der Nähe des Maximums abzulesen. Es mußte vielmehr jedesmal das wirkliche Maximum gefunden werden. Mizushima und Sack hatten früher durch Messungen an Wasser-Azetonmischungen gezeigt, und es wurde auch hier in Voruntersuchungen bestätigt, daß die Höhe des Resonanzmaximums innerhalb unserer Fehlergrenzen unabhängig von kleineren Änderungen der DK. der Lösung ist.

Die Salze waren von Kahlbaum, wo möglich „zur Analyse". Gewöhnliches, käufliches Azeton wurde destilliert und das Destillat 1 bis 2 Tage über K_2CO_3 stehengelassen. Dann wurde es filtriert und im Dunkeln über $KMnO_4$ wieder destilliert. Das zweite Destillat wurde in einer schwarzbedeckten Flasche aufbewahrt, und zusammengehörende Versuchs- und Vergleichslösungen aus demselben Azetonvorrat hergestellt.

Obwohl es möglich war, durch Gebrauch guter Akkumulatoren, Schwankungen der Senderenergie zu eliminieren, wurde doch immer eine langsame, aber stetige Abnahme der Energie beobachtet. Um diese Abnahme zu eliminieren, wurde bei jeder Messung die Versuchsflasche mit einer genau ähnlichen Flasche dauernd ausgetauscht, die eine passend gewählte und konstant gehaltene Standardlösung enthielt. Der Unterschied (mittlerer Resonanzausschlag mit Versuchslösung – derselbe mit Standardlösung) wurde für das weitere als „Resonanzausschlag" betrachtet.

Die Ausschläge waren zwischen 100 und 200 cm, und waren mit einer Genauigkeit von 1 bis 2 mm reproduzierbar. Der Mittelwert der Unterschiede von vier Ablesungen mit Versuchslösung und drei mit Standard, der für die Messungen gebraucht wurde, ist also etwas besser als $\pm$ 1 mm genau. Die Empfindlichkeit der Methode hängt aber, wegen der natürlichen Dämpfung, wesentlich von der Leitfähigkeit der Lösung ab. Bei einer Leitfähigkeit von $1 \cdot 10^{-4}$ $Ohm^{-1}cm^{-1}$ verursacht eine 1 proz. Leitfähigkeitsänderung eine Ausschlagsänderung von nur 0,5 bis 1 mm, bei $10 \cdot 10^{-4}$ aber 3 mm. Die Meßgenauigkeit liegt also zwischen $\pm$ 2 Proz. und $\pm$ 0,5 Proz.

3. Theoretische Berechnung der Effekte.

Die schwachen Elektrolyten, deren Hochspannungseffekte von Wien und seinen Mitarbeitern untersucht worden sind, waren teils wäßrige, teils azetonische Lösungen. Infolge der kleineren DK. des Azetons sind die interionischen Kräfte in Azeton viermal größer wie in Wasser, und damit auch der Hochfrequenzeffekt viel größer (in unseren Fällen etwa 10 Proz. statt 1 bis 2 Proz.). Die azetonischen Lösungen waren also für uns die geeignetsten, da unsere Meßgenauigkeit – wie erwähnt – im besten Falle nur 0,5 Proz. war. Eine relativ sehr große Ungenauigkeit der gemessenen Effekte war immerhin kein entscheidender Nachteil, da die Kernfrage der Untersuchung die war, ob – wie bei dem Hochspannungseffekt – größenordnungsmäßige Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment vorhanden waren oder nicht.

Die Berechnung der Hochfrequenzeffekte ist für schwache Elektrolyten viel unsicherer als für starke. Es wird angenommen, daß die undissoziierten Moleküle überhaupt keine Rolle spielen. Die Richtigkeit dieser Annahme selbst ist letzten Endes nur durch den Vergleich der berechneten Werte mit der Erfahrung zu beweisen, sie ist aber trotzdem sehr plausibel. Diese Frage werden wir später näher erörtern bei der Diskussion der Ergebnisse unserer Messungen an ZnJ_2- und $ZnCl_2$-Lösungen in Azeton. Man muß auch die wirklichen Ionenkonzentrationen wissen. Diese Konzentrationen müssen für jede Lösung in irgendeiner Weise empirisch ermittelt werden, am besten wohl aus der Leitfähigkeit der Lösung. Aber dafür braucht man die Ionenbeweglichkeiten, wobei man sofort auf eine andere Schwierigkeit stößt. Die einfachsten Fälle ausgenommen, ist es nicht bekannt, in welchen Ionensorten und in welchen Verhältnissen

unter den möglichen Ionensorten die Dissoziation erfolgt. Man muß hier plausible und einfache Annahmen machen, besonders weil die quantitative Theorie noch nicht im einzelnen für beliebige Ionenmischungen durchgeführt worden ist.

Debye und Falkenhagen haben die quantitative Theorie der Dispersion eines Elektrolyts mit zwei Ionensorten in einem beliebigen Lösungsmittel gegeben. Die hier gebrauchten, von Bauer bei Hochspannung untersuchten 1–1- und 1–2wertigen Salze in Azeton sind meistens, wie aus dem Verlauf ihrer Äquivalentleitfähigkeits-Konzentrationskurve zu schließen ist, nur sehr wenig dissoziiert. Die Art der Dissoziation ist aber — wie oben erwähnt — unbekannt. CdJ_2 z. B. wird sicherlich teils in CdJ^+ und J^-, teils in Cd^{++} und $2\,J^-$ dissoziieren, außerdem höchst wahrscheinlich in komplexe Gruppen mehrere Cd- und J-Ionen. Um die Größenordnung der Effekte zu ermitteln wurde angenommen, daß die Dissoziation immer einfach, z. B. in Cd^{++} und $2\,J^-$ erfolgte. Die Beweglichkeit der Ionen wurde aus einer Arbeit von Walden, Ulich und Busch (10) entnommen.

Nach der Debye-Onsagerschen Theorie konnte dann für jede Ionenkonzentration die entsprechende Leitfähigkeit berechnet werden. Die Theorie ist — streng genommen — nur im Grenzfalle unendlicher Verdünnung gültig, aber die Erfahrung hat gezeigt (11), daß die Debye-Falkenhagensche Theorie (die bei Niederfrequenz gleich der Debye-Onsagerschen ist) immerhin gültig bleibt bis zu verhältnismäßig großen Konzentrationen. Wir haben die Rechnungen durchgeführt bis zu der Konzentration, wo $\Lambda/\Lambda_\infty = 0{,}7$. Für jede Leitfähigkeit im Bereiche der Gültigkeit der Theorie wußten wir also die entsprechende Ionenkonzentration, woraus wir den Hochfrequenzeffekt für eine 75-cm-Wellenlänge berechnen konnten. Dasselbe Verfahren wurde auf die KJ-Lösungen angewandt. Auf diese Weise wurde also der relative Hochfrequenzeffekt berechnet als Funktion der Leitfähigkeit der Lösung, unbeachtet der molekularen Konzentration. Die Unterschiede der Beweglichkeiten zwischen den verschiedenen Elektrolyten waren klein und hatten keinen merklichen Einfluß auf die Berechnung. Eine einzige solche Berechnung genügte also für alle Salze einer Wertigkeitsklasse. Die berechneten Werte können aber den wirklichen Werten nicht genau entsprechen, da die Dissoziation sicher komplizierter ist, als hier angenommen wurde.

4. Meßergebnisse und Diskussion.

LiBr. Dieses Salz ist, wie man aus der (Λ, c)-Kurve sieht, nicht ganz vollständig dissoziiert, und Bauer hat auch in azetonischen Lösungen des *LiBr* große Spannungseffekte gefunden. *KJ* scheint vollständig dissoziiert zu sein, und der Verlauf seines Hochspannungseffektes ist der eines starken Elektrolyten. Diese beiden Salze unterscheiden sich nur in ihren Beweglichkeiten, nicht aber in ihren Wertigkeiten. Ihre Hochfrequenzeffekte sollten sich also ziemlich gleich sein, was auch in der Tat gefunden wurde.

Tabelle I.

Lithiumbromid in Azeton.

Konzentration normale	Leitfähigkeit	Äquivalente Leitfähigkeit	$\Delta\Lambda$% gegen *KJ* gemessen	$\Delta\Lambda$% gegen *KJ* berechnet
0,005	0,000232	46,4	0,5	0,5
—	0,000125	—	1,0	0,4

Die Annahme einfacher Dissoziation stimmt wahrscheinlich für das ein-einwertige *LiBr* besser als für die später untersuchten ein-zweiwertigen Salze, und die hier berechneten Dispersionseffekte können als die theoretisch bestbegründeten betrachtet werden. Die Vernachlässigung der undissoziierten Moleküle bei der Berechnung scheint also hier berechtigt zu sein.

Es wurde dann eine Reihe ein-zweiwertiger Salze untersucht. Bei den gebrauchten Konzentrationen betrugen die Äquivalentleitfähig-

Tabelle II.

Cobaltnitrat, Cadmiumjodid und Cadmiumbromid in Azeton.

Konzentration normale	Leitfähigkeit	Äquivalente Leitfähigkeit	$\Delta\Lambda$% gegen *KJ* gemessen	$\Delta\Lambda$% gegen *KJ* berechnet
		Cobaltnitrat.		
0,0376	$2{,}98\cdot10^{-4}$	7,9	6,5	7,1
0,0264	$2{,}14\cdot10^{-4}$	8,1	6,0	6,5
0,0194	$1{,}76\cdot10^{-4}$	9,1	7,5	5,5
0,0130	$1{,}12\cdot10^{-4}$	8,6	5,8	4,7
0,0084	$0{,}78\cdot10^{-4}$	9,3	5,0	3,7
Jede Konzentration des $Co(No)_3$ wurde aus dem kristallisierten Salz hergestellt.				
		Cadmiumjodid.		
0,1	$6{,}4\cdot10^{-4}$	6,4	6,3	—
0,048	$3{,}2\cdot10^{-4}$	6,7	5,7	7,4
0,0284	$2{,}57\cdot10^{-4}$	6,7	5,7	6,5
0,0307	$2{,}01\cdot10^{-4}$	6,55	6,0	5,6
0,0220	$1{,}43\cdot10^{-4}$	6,5	5,2	5,2
0,0140	$0{,}92\cdot10^{-4}$	6,6	6,0	4,0
		Cadmiumbromid.		
Unbekannt:	$7{,}9\cdot10^{-4}$	—	10,7	—
Abgewogenes Salz, nicht vollkommen gelöst	$5{,}36\cdot10^{-4}$	—	8,3	—
	$3{,}59\cdot10^{-4}$	—	7,6	—
	$2{,}52\cdot10^{-4}$	—	7,6	6,4
—	$4{,}78\cdot10^{-4}$	—	9,5	—
0,0247 *N*	$1{,}26\cdot10^{-4}$	—	7,0	4,7

keiten 0,5 bis 8, während Λ_∞ zwischen 180 und 200 lag. Die Dissoziation ist also nur sehr partiell und — wie oben schon erwähnt — wahrscheinlich sehr komplex.

CdJ_2, $CdBr_2$ und $Co(NO_3)_2$ zeigen Dispersionen, die durchaus von der erwarteten Größenordnung sind. In der Tat muß die ziemlich genaue Übereinstimmung mit den „theoretischen Werten" aus den oben erwähnten Gründen als etwas zufällig betrachtet werden.

$HgCl_2$ gab besondere Schwierigkeiten. Λ war sehr gering und von kleinen Wasserzusätzen sehr abhängig. Wasserzusatz erhöhte die Leitfähigkeit, wahrscheinlich durch Vergrößerungen des Dissoziationsgrades (es wurde immer bemerkt, daß — wenn Λ sehr klein war — es auch sehr empfindlich gegen Wasserzusatz war). Die Dispersion hing auch stark vom Wasserinhalt des Azetons ab; im trockensten Azeton wurde die größte Dispersion gefunden. Da die zur Verfügung stehenden Einrichtungen die Herstellung von Azeton eines sehr hohen und reproduzierbaren Trockengrades nicht gestatteten, wurde schließlich zum trockensten erhältlichen Azeton 1 bzw. 0,5 Proz. Wasser zugesetzt und mit dieser Mischung weiter gearbeitet. Die Ergebnisse der Messungen an diesen Mischungen sind wiedergegeben in Tabelle III.

Tabelle III.

Quecksilberchlorid in Azeton-Wassermischungen.

Wasserinhalt in Proz.	Konzentration normale	Leitfähigkeit	Äquivalente Leitfähigkeit	$\Delta\Lambda$% gegen KJ		Wahrer $\Delta\Lambda$%	
				gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
1,0	1,0	$11{,}3 \cdot 10^{-4}$	1,13	2,7	—	9,4	12,5
1,0	0,60	$7{,}70 \cdot 10^{-4}$	1,28	2,6	—	8,6	11,0
1,0	0,24	$3{,}93 \cdot 10^{-4}$	1,64	2,0	(8)	7,9	8,5
1,0	0,046	$1{,}95 \cdot 10^{-4}$	2,03	1,4	(5,5)	6,0	6,7
0,5	1,0	$8{,}62 \cdot 10^{-4}$	0,86	2,6	—	9,2	11,4
0,5	0,60	$5{,}94 \cdot 10^{-4}$	0,99	2,2	—	8,5	10,0
0,5	0,24	$2{,}92 \cdot 10^{-4}$	1,22	1,5	(8)	6,9	7,7
0,5	0,096	$1{,}46 \cdot 10^{-4}$	1,52	2,8	(5,5)	7,3	5,5

Die berechneten Werte beziehen sich auf Lösungen in reinem Azeton.

Die Werte sind etwas kleiner als die „theoretischen". Abweichungen in diesem Sinne sind leicht verständlich, da wir wahrscheinlich bei der Rechnung zu viele zweiwertige Ionen angenommen haben und die Dispersion mit der Wertigkeit sehr schnell zunimmt (Fig. 2).

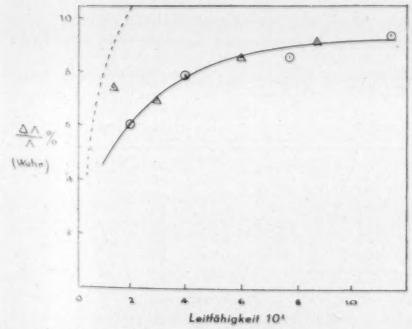

Fig. 2. $HgCl_2$ in Azeton-Wassermischungen.
⊙ in Azeton + 1 Proz. Wasser.
△ in Azeton + 0,5 Proz. Wasser.
- - - Theoretisch (in Azeton).

$ZnCl_2$ und ZnJ_2. Diese beiden Salze zeigten unerwartete große Effekte. Eine genauere Diskussion dieser Messungen bringen wir erst nach Erörterung der Messungen an wäßrigen Lösungen.

Weinsäure und Propionsäure. Diese beiden Säuren wurden in wäßrigen Lösungen untersucht, wo sie bekanntlich sehr schwache Elektrolyten sind. In beiden Fällen zeigen ihre Hochspannungseffekte, wie sie von Bauer gemessen worden sind, das typische Verhalten der schwachen Elektrolyten, eine steile Zunahme der Leitfähigkeit weit über die Werte, die auf interionische Kräfte begründet werden könnten.

Bei Hochfrequenz aber — wie die Tabelle IV zeigt — ist dies nicht der Fall. Infolge der großen Beweglichkeit des H-Ions und der dadurch bedingten kleinen Relaxationszeit der Ionenwolke sollten die Hochfrequenzeffekte kleiner als die der KCl-Vergleichslösung sein. Man erwartet also negative Effekte gegen KCl. Dies ist in der Tat bei Weinsäure gefunden worden, bei Propionsäure sind die gemessenen Effekte, obwohl sehr klein, durchschnittlich positive. Es ist aber hier — wie bei den Azetonlösungen — zu bedenken, daß die Dissoziation wohl nicht ganz einfach ist, wie in den Rechnungen angenommen wird. Bei Weinsäure wurde nur die erste Stufe

Tabelle IV.

Weinsäure und Propionsäure in Wasser.

Konzentration normale	Leitfähigkeit	Äquivalente Leitfähigkeit	$\Delta A\%$ gegen KJ gemessen	$\Delta A\%$ gegen KJ berechnet
		Weinsäure		
0,0654	0,00195	29,5	0,25	—0,7
0,0327	0,00130	39,8	—0,6	—0,6
0,0163	0,000882	54,0	—0,8	—0,5
0,00818	0,000581	71,0	—0,2	—0,5
0,0236	0,00109	46,2	—0,2	—0,6
0,0118	0,00073	61,8	—0,2	—0,5
		Propionsäure		
0,285	0,000693	2,43	0,0	—0,5
0,1425	0,000504	3,53	0,6	—0,5
0,071	0,000361	5,07	0,0	—0,4
0,0434	0,000280	6,45	0,4	—0,3

der Dissoziation berücksichtigt, da bei den hier gebrauchten Konzentrationen die zweite Stufe kaum in Betracht kommt.

$ZnCl_2$ und ZnJ_2 in Azeton. Die bisherigen Meßergebnisse sind sämtlich in ziemlich guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten. Es scheint also, daß die Annahmen der Theorie, insbesondere die Vernachlässigung der undissoziierten Moleküle, qualitativ richtig sind.

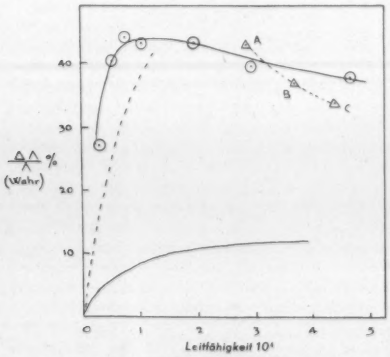

Fig. 3. Hochfrequenzeffekt, $ZnCl_2$ in Azeton. Theoretische Kurven
----- für die Dissoziation $ZnCl_2 \rightleftharpoons Zn^{++} + 2Cl^-$.
----- für die Dissoziation $2\,ZnCl_2 \rightleftharpoons Zn^{++} + (ZnCl_4)^{--}$.

Alle Abweichungen könnten leicht als die Folgen quantitativer Fehler in der Berechnung der Dissoziation und Beweglichkeiten gedeutet werden. Bei $ZnCl_2$ und ZnJ_2 aber wurden Effekte gefunden, die fünf- bis zehnmal größer als die „theoretischen" waren, und es fragt sich, ob auch solche Effekte durch passende, plausible Annahme im Rahmen der vorhergehenden Theorie zu erklären sind, ob die Theorie doch in qualitativer Weise abgeändert werden muß, oder schließlich, ob es sich hier um eine ganz andere Erscheinung handelt, die nichts mit der Dispersion der Leitfähigkeit zu tun hat. Wir werden im folgenden sehen, daß die Effekte nur sehr schwerlich als gewöhnliche Dispersion zu erklären sind, und wir wollen die Möglichkeit diskutieren, daß sie von einer von den undissoziierten Molekülen bedingten „anomalen Dipolabsorption" herrühren.

Die großen Hochfrequenzeffekte könnten als Folge verkleinerter Beweglichkeiten eintreten. Beim Maximum der Kurve müßten dann die Beweglichkeiten etwa ein Viertel oder ein Fünftel der angenommenen Werte haben. Dieses würde aber nach dem Stokeschen Gesetz bedeuten, daß die Partikeln etwa 6omal das normale Volumen ausfüllten. Das Vorkommen solcher großer Komplexe ist aber sehr unwahrscheinlich.

Andererseits bringt Zunahme der Wertigkeit der Ionen ein sehr schnelles Anwachsen der Dispersion mit sich. Um einen Überblick zu bekommen, nehmen wir an, daß die Dissoziation in folgender Weise vor sich geht:

$$2\,ZnCl_2 \rightleftharpoons Zn^{++} + (ZnCl_4)^{--}$$

Die Werte des Hochfrequenzeffektes, auf Grund dieser Annahme berechnet, sind in der Fig. 3 aufgetragen. Im Bereiche der Gültigkeit der einfachen Theorie sind die Werte immer noch nicht groß genug, und ein solcher Dissoziationsprozeß könnte nicht ohne das gleichzeitige

Tabelle V.

Zinkjodid und Zinkchlorid in Azeton.

Konzentration normale	Leitfähigkeit	Äquivalente Leitfähigkeit	$\Delta A\%$ gegen KJ gemessen	$\Delta A\%$ gegen KJ berechnet	Wahrer $\Delta A\%$
		Zinkjodid.			
0,254	$1{,}98 \cdot 10^{-4}$	0,78	44	5,75	51
0,102	$0{,}82 \cdot 10^{-4}$	0,8	47	5,5	52
0,061	$0{,}50 \cdot 10^{-4}$	0,82	43	2,8	47
0,353	$2{,}84 \cdot 10^{-4}$	0,805	46	7,0	53
0,219	$1{,}85 \cdot 10^{-4}$	0,84	42	5,4	48
0,131	$1{,}13 \cdot 10^{-4}$	0,86	41	4,5	46
0,052	$0{,}47 \cdot 10^{-4}$	0,91	46	2,7	49
		Zinkchlorid.			
—	$4{,}0 \cdot 10^{-4}$	—	30,4	—	38,0
—	$2{,}90 \cdot 10^{-4}$	—	32,3	(7,2)	39,4
—	$1{,}92 \cdot 10^{-4}$	—	37,0	(5,5)	43,0
—	$1{,}435 \cdot 10^{-4}$	—	38,2	(5,0)	43,8
—	$0{,}680 \cdot 10^{-4}$	—	40,0	(3,4)	44,0
—	$0{,}236 \cdot 10^{-4}$	—	25,0	(1,4)	26,5
0,08	$0{,}510 \cdot 10^{-4}$	0,64	36	(2,8)	39,4

Auftreten verschiedener einwertiger Ionen stattfinden. Diese würden die Effekte wieder verkleinern.

Tabelle VI.

Wirkung von Wasserzusatz auf den Hochfrequenzeffekt, Zinkchlorid in Azeton.

Lösung	Leitfähigkeit	ΔA gegen KJ in Proz.		ΔA absolut
		wahrer		
A	$2{,}84 \cdot 10^{-4}$	36	43	$1{,}22 \cdot 10^{-4}$
$B = (A + 1\%$ Wasser)	$3{,}62 \cdot 10^{-4}$	30	37	$1{,}34 \cdot 10^{-4}$
$C = (A + 3\%$ Wasser)	$4{,}40 \cdot 10^{-4}$	27	34.5	$1{,}52 \cdot 10^{-4}$

$ZnCl_2$ ist sehr hygroskopisch, und es fragt sich, ob die Ionen auch Wassermoleküle aus dem Azeton (das immer feucht ist) anziehen und dadurch große Partikeln bilden, die diese anomale Dispersion verursachen können. Es war unmöglich, diese Frage experimentell ganz eindeutig durch vollständige Entfernung des Wassers zu beantworten. Die Wirkung weiterer Wasserzusätze ist aber in der Figur aus den Punkten A, B und C zu ersehen und ist unbedeutend. Diese Tatsache läßt vermuten, daß der Wasserinhalt keine entscheidende Rolle spielt.

Um die Frage der Komplexbildung weiter zu untersuchen, wurden Siedepunktmessungen vorgenommen. Die Messungen wurden bei Unterdruck ausgeführt. Sie wurden vorgenommen in einer modifizierten Beckmannschen Apparatur so wie sie von Drucker ausgebaut und gebraucht worden ist[1]). Unter einem Gesamtdruck von 22 mm siedeten die Lösungen ungefähr bei 25° C. Die Siedepunkterhöhungen waren nur mit einer Genauigkeit von etwa 5 Proz. zu erhalten, wenn nicht gar zu umständlich gearbeitet werden sollte. Da die Interpretation der Ergebnisse auf alle Fälle nicht sehr eindeutig war, lohnte es sich nicht, einer größeren Genauigkeit nachzustreben. Die Ergebnisse sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

Tabelle VII.

Molekulargewichte in Azetonlösungen.

Substanz	Molekulargewicht		Osmotischer Faktor
	wahres	scheinbares	
Naphtholene	128	—	—
CdJ_2	366	507	0,73
ZnJ_2	319	367	0,87
$ZnCl_2$	136	174	0,78

1) Für die äußerst freundliche Weise, in der mir diese Apparatur zur Verfügung gestellt wurde, sowie für die wertvollen Ratschläge und für die Hilfe während der Messungen bin ich Herrn Professor Dr. Drucker zu besonderem Dank verpflichtet.

Die scheinbaren Molekulargewichte sind sämtlich etwas größer als die wirklichen. Da Dissoziation sicherlich stattfindet, so müssen auch assoziierte Molekülgruppen vorhanden sein. Nähere Auskunft über die Art der Komplexe ist aber aus diesen Messungen nicht zu erhalten.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß CdJ_2 mehr komplex zu sein scheint als ZnJ_2 oder $ZnCl_2$. Dieses ist in wäßriger Lösung der Fall, aber wir hatten gerade bei CdJ_2 „normale" Dispersion gefunden. Es scheint also durch diese Messungen betont zu werden, daß die Genauigkeit der Übereinstimmung im Falle von CdJ_2, $CdBr_2$ und $Co(NO_3)_2$ zufällig ist. Die Dissoziationsvorgänge sind so komplex, daß unsere einfache Rechnung nur die Größenordnung der Effekte wiederzugeben vermag. Man würde aber – wie schon früher erwähnt – eher kleinere als größere Effekte erwarten.

Aus dieser Diskussion geht hervor, daß die Effekte möglicherweise als Folgen des Auftretens größerer, mehrwertiger Komplexe zu erklären wären, daß aber solche Komplexe eine unwahrscheinliche Größe und Wertigkeit haben müßten, besonders weil einfachere Ionen sicherlich auch vorhanden sind. Auch deuten die Siedepunktsmessungen kaum auf das Vorhandensein von solchen außerordentlich großen Komplexen hin. Die Erklärung der Effekte als Dispersion auf Grund der früher angegebenen Theorie ist also mit wenig plausiblen Annahmen verknüpft.

Es liegt also nahe, die gefundenen Effekte auf eine Wirkung der undissoziierten Moleküle zurückzuführen, die wir bislang vernachlässigt haben. Die Moleküle müssen entweder die interionischen Kräfte beeinflussen oder aber von selbst eine Leitfähigkeit ergeben oder vortäuschen. Eine bedeutende Beeinflussung der interionischen Kräfte ist unwahrscheinlich, dagegen wissen wir ja, daß Dipolmoleküle bei richtig gewählter Hochfrequenz eine Energieabsorption verursachen können und dadurch eine Leitfähigkeit vortäuschen (12). Das ist das Phänomen der sog. „anomalen" Absorption, die dadurch zustande kommt, daß die Dipole eine endliche Zeit zur Einstellung in einem äußeren Felde benötigen. Für diese Absorption wird also eine zweite „Relaxationszeit" charakteristisch sein. Wir wollen nun die Folgen der Annahme diskutieren, daß in unseren Lösungen eine solche Absorption auftritt, und diese Folgen mit unseren Ergebnissen vergleichen.

Die Konzentrationen der $ZnCl_2$-Lösungen sind sämtlich weniger als 1 Mol pro Liter, der ZnJ_2-Lösungen weniger als 0,2 M. Bei diesen

Konzentrationen kann man wohl erwarten, daß eine molekulare Absorption in erster Annäherung proportional der Konzentration sein würde. Da in diesem Konzentrationsbereich die molare Leitfähigkeit ziemlich konstant ist, entspricht die obige Proportionalität einem konstanten relativen Effekt, $\Delta\Lambda/\Lambda$. Mit Ausnahme der verdünntesten $ZnCl_2$-Lösungen (wo infolge der sehr kleinen Leitfähigkeit die Genauigkeit allerdings nur $\pm$ 5 Proz. ist) ändern sich die gemessenen Effekte nur um ein Siebentel im ganzen Konzentrationsbereich. Die Annahme einer von den undissoziierten Molekülen herrührenden Absorption wäre also in dieser Hinsicht zulässig.

Es ist nun zu überlegen, ob Dipolpartikeln einer wahrscheinlichen Größe die gefundene Absorption hervorrufen könnten. Die scheinbare zusätzliche Leitfähigkeit beträgt

$$5\text{–}6 \cdot 10^{-4}\ \text{Ohm}^{-1}\,\text{cm}^{-1}$$

pro Mol gelöster Moleküle in Liter Lösung. Wir denken uns, wie gewöhnlich, die unbekannten Dipolträger durch Kugeln mit dem Radius a und Dipolmoment μ ersetzt, die dann wie makroskopische Kugeln im Azeton rotieren sollen. Es ergibt sich, daß μ mindestens $4 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. sein muß, und der entsprechende Radius ist $5 \cdot 10^{-8}$ cm. Wenn μ größer ist, wird der entsprechende a-Wert kleiner, ein kleineres Moment vermag die gefundene Absorption überhaupt nicht zu erzeugen. Diese Werte sind für ein einzelnes ZnJ_2-Molekül ziemlich groß. Das Azetonmolekül hat aber ein Dipolmoment $\mu = 2{,}8 \cdot 10^{-18}$, und wenn die Dipolträger assoziierte Salz- und Azetonmoleküle sind, werden die obigen Größen wohl möglich. Das Modell der rotierenden Kugel ist selbstverständlich ein sehr grobes, und wir wissen aus früheren Untersuchungen, daß es manchmal nur größenordnungsmäßige Übereinstimmung mit dem Experiment liefert.

Es wurde auch versucht, Auskünfte über die mögliche Größe einer solchen Absorption auf experimentellem Wege zu erhalten. Die Ergebnisse eines Versuches an Hexan, an Lösungen des polaren Nitrobenzols und des nichtpolaren CCl_4 in Hexan sind in der Tabelle VIII gegeben. Man sieht, daß CCl_4 keine, Nitrobenzol aber eine deutliche Absorption hervorruft. Um die Leitfähigkeiten, die den verschiedenen Resonanzausschlägen entsprechen, zu ermitteln, mußte man einen Vergleich mit leitenden Azetonlösungen vornehmen. Das Resonanzmaximum mit Azeton ist aber gegenüber dem mit Hexan sehr verschoben und kleiner. Der Widerstand im Galvanometerkreis wurde daher verkleinert, bis der Resonanzausschlag mit Azeton denselben Wert hatte wie mit Hexan. Auf diese Weise konnte

Tabelle VIII.

Lösungsmittel	Gelöster Stoff	Konzentration Mol pro Liter	Niederfrequenzleitfähigkeit	Resonanzausschlag
Dioxan ..	—	—	—	146,5
Dioxan ..	ZnJ_2	0,06	$3 \cdot 10^{-7}$	143,0
Azeton ..	—	—	—	152,1
Azeton ..	KJ	—	$7{,}3 \cdot 10^{-5}$	148,5
Hexan ..	—	—	—	150,5
Hexan ..	CCl_4	0,2	—	150,6
Hexan ..	Nitrobenzol	0,25	—	149,2

die scheinbare Leitfähigkeit der Hexanlösung angenähert erhalten werden. Es ergibt sich ein Wert von $1{,}1 \cdot 10^{-4}$ Ohm^{-1} cm^{-1} pro Mol Nitrobenzol im Liter. Hexan hat aber eine viel kleinere DK. als Azeton, und das „innere Feld", das auf das Ion wirkt, ist entsprechend kleiner. Wenn wir diese Tatsache berücksichtigen und das bekannte Dipolmoment des Nitrobenzols, $3{,}8 \cdot 10^{-18}$ e. s. E., einsetzen, finden wir einen Radius von $5 \cdot 10^{-8}$ cm für das Nitrobenzolmolekül. Dieser Wert ist auch etwas größer, als man für den Halbdurchmesser dieses Moleküls schätzen würde. Aus einem Vergleich dieser Messungen können wir ersehen, daß die oben für die Azetonlösungen gefundenen Werte keineswegs unmöglich scheinen.

Das Resonanzmaximum einer 0,1 Molare $ZnCl_2$-Lösung ist dem einer gleichleitenden KJ-Lösung um 0,1–0,2 mm verschoben, während 0,1 M. CdJ_2 keine meßbare Verschiebung ($< 0{,}1$ mm) zeigt. Diese Verschiebung bedeutet, daß die DK. der $ZnCl_2$-Lösung um 0,3–0,7 Einheiten größer als die der KJ-Lösung ist. Das Auftreten von Dipolen der oben gegebenen Größe würde eine DK.-Änderung in diesem Sinne hervorrufen.

Es fragt sich, ob ein so großer DK.-Unterschied doch die Höhe des Resonanzmaximums beeinflussen könnte. Aus einem Vergleich der Resonanzausschläge mit Hexan, Azeton und Wasser kann man sagen, daß ein solcher Effekt nicht größer als 3 mm sein könnte. Unsere Absorption aber entspricht einer Ausschlagsänderung von 3 cm. Außerdem bewirkt ein 3prozentiger Wasserzusatz eine Verdreifachung der DK.-Verschiebung, ändert aber weder den relativen, noch den absoluten Hochfrequenzeffekt um mehr als 25 Proz. (Tabelle VI).

Zur Unterstützung der Annahme einer Dipolabsorption wurde auch versucht, eine Absorption festzustellen in einem Falle, wo ZnJ_2-Moleküle vorhanden sind, aber gewöhnliche Leitfähigkeit keine Rolle spielt. Zu diesem Zwecke wurde ein Experiment an ZnJ_2 in Dioxan ausgeführt. Leider reagiert das ZnJ_2 mit dem Dioxan, wie

man aus der tiefroten Farbe der Lösung ersieht, die offenbar von Jod herrührt. Trotzdem zeigt die Mischung keine Niederfrequenz-, aber eine große Hochfrequenzleitfähigkeit (Tabelle VIII). Wir haben also gezeigt, daß ZnJ_2 unter Umständen in Verbindungen eintreten kann, die starke anomale Absorption zeigen, nicht aber, daß die ZnJ_2-Moleküle selber dieselbe Wirkung haben.

Die anomale Dipolabsorption ist sehr stark frequenzabhängig, deshalb wurden einige Messungen bei einer 8-m-Welle durchgeführt. Für diese Messungen wurde eine Apparatur der Brendelschen Art gebraucht, die in einer gleichzeitig erscheinenden Arbeit von Geest näher beschrieben wird[1]). Eine 0,1 M.-Lösung von $ZnCl_2$ in Azeton ergab einen Hochfrequenzeffekt gegen KJ von $0 \pm 1{,}0$ Proz. Dieser Effekt ist überraschend klein. Bei zehnfacher Verkleinerung der Frequenz wird eine Dipolabsorbierung nach der Debyeschen Theorie mit höchstens einem Faktor 10 dividiert. [Es sei hier aber bemerkt, daß die Messungen von Mizushima an Glyzerin, bei richtig gewählter Temperatur eine viel größere Frequenzabhängigkeit zeigen, siehe Gaertner (7).] Elektrolytische Dispersion im Sinne Debye-Falkenhagens ändert sich auch nicht schneller mit der Frequenz. Der Grund dieses auffallenden Unterschiedes ist bisher nicht bekannt.

$ZnCl_2$ und ZnJ_2 in anderen Lösungsmitteln. Wichtig für die Erklärung dieser Effekte ist die Frage, ob die ungewöhnlich große Dispersion eine spezifische Eigenschaft der $ZnCl_2$- oder ZnJ_2-Moleküle ist, oder ob sie durch die Wechselwirkung zwischen Salz und Azeton bedingt ist. Um diese Frage etwas weiter zu klären, wurden Messungen der Dispersion an Lösungen der beiden Salze in anderen Lösungsmitteln unternommen.

Tabelle IX.
Zinkchlorid und Zinkjodid in Wasser.

Konzentration normale	Leitfähigkeit	Äquivalente Leitfähigkeit	$\Delta A\%$ gegen KJ gemessen	$\Delta A\%$ gegen KJ berechnet
		Zinkchlorid.		
0,0342	$31{,}7 \cdot 10^{-4}$	92,8	1,7	2,2
0,0205	$19{,}6 \cdot 10^{-4}$	95,6	3,0	2,2
0,0123	$12{,}0 \cdot 10^{-4}$	97,6	1,8	2,0
0,0073	$7{,}26 \cdot 10^{-4}$	99,5	1,1	1,7
0,00047	$9{,}93 \cdot 10^{-4}$	105,0	2,1	2,0
		Zinkjodid.		
0,025	$25{,}6 \cdot 10^{-4}$	102,4	1,0	2,3
0,015	$16{,}5 \cdot 10^{-4}$	110,0[2])	1,5	2,2
0,009	$9{,}68 \cdot 10^{-4}$	107,5	1,2	1,9
0,0054	$5{,}86 \cdot 10^{-4}$	108,0	0,8	1,6
0,00324	$3{,}59 \cdot 10^{-4}$	111,0	1,9	1,4
0,0115	$11{,}9 \cdot 10^{-4}$	104,0	1,5	2,0

1) Für ihre freundliche Hilfe bei diesen Messungen möchte ich hier Fräulein Hilde Geest bestens danken.

2) Die Temperatur war bei dieser Messung etwas hoch.

Im Wasser verhalten sich in dieser Hinsicht die Salze ganz normal. Der Verlauf der Äquivalentleitfähigkeit ist aber der eines starken Elektrolyten. Die gemessenen Effekte sind der erwarteten Größe, bei ZnJ_2 allerdings etwas kleiner als erwartet.

Messungen wurden auch an Lösungen von ZnJ_2 in Methyl- und Äthylalkohol ausgeführt. Beide Alkohole zeigen bei dieser Wellenlänge eine große anomale Absorption. In Methylalkohol war die Niederfrequenzleitfähigkeit verhältnismäßig groß, bei der gebrauchten Konzentration ungefähr ein Sechstel der anomalen Absorption. Trotz der großen Temperaturempfindlichkeit der Absorption, die die Genauigkeit der Messungen sehr beeinträchtigte, war es möglich, einen Hochfrequenzeffekt gegen KJ von 15 ± 3 Proz. festzustellen. Dieser Effekt ist schon etwas größer als der erwartete, aber nicht so sehr wie der in Azeton gefundene. In Äthylalkohol war die Niederfrequenzleitfähigkeit nur ein Fünfzigstel der Absorption. Es ergab sich ein scheinbarer Hochfrequenzeffekt von 130 Proz. Vielleicht ist dieser Effekt aber einer Beeinflussung der anomalen Absorption zuzuschreiben, die dann allerdings im entgegengesetzten Sinne sein müßte von dem bei Glyzerinlösungen beobachteten Einfluß (siehe unten). In beiden Alkoholen lassen sich die Anteile des ZnJ_2 und des Lösungsmittels an der Gesamtabsorption nicht sauber trennen, und man kann über die Größe des wirklichen Hochfrequenzeffektes wenig aussagen.

Als Ergebnis der Versuche an ZnJ_2 und $ZnCl_2$ können wir sagen, daß die sehr großen Hochfrequenzeffekte ihrer Azetonlösungen als gewöhnliche elektrolytische Dispersion nur dann gedeutet werden können, wenn die Ionen mit Komplexen einer unwahrscheinlichen Größe und Wertigkeit verbunden sind. Die Absorption könnte aber eine „anomale Dipolabsorption" sein, wenn die Salzmoleküle entweder unter sich oder mit den Azetonmolekülen Dipolpartikeln einer nicht ungewöhnlichen Größe bilden. Für diese Auffassung sprechen die Tatsachen, daß in wäßrigen Lösungen, wo keine undissoziierten Moleküle vorhanden sind, die großen Effekte verschwinden, und daß eine azetonische $ZnCl_2$-Lösung eine DK. merklich größer als die des Azetons hat. Es wurde gezeigt, daß ZnJ_2 in einer nicht genau bekannten Verbindung mit Dioxan eine erhebliche Absorption hervorruft, die wahrscheinlich als Dipolabsorption zu deuten ist. Das Verschwinden der Effekte bei 8 m ist aber auf dieser Basis nicht zu verstehen.

II. Messungen an Glyzerinlösungen.

Die Leitfähigkeitszunahme (hier untersucht) ist eine Funktion der Größe $\omega\Theta$ ($\omega = 2\pi$ Frequenz der Schwingungen, Θ = Relaxationszeit der Lösungen) und nimmt mit zunehmender Θ zu. Θ wächst mit der Zähigkeit des Lösungsmittels. Gaertner (7) hat neulich bei konzentrierteren $Ca_2Fe(CN)_6$-Lösungen in Glyzerin und einer 16-m-Welle eine Leitfähigkeitszunahme von etwa 500 Proz. gefunden. Es schien von Interesse, Glyzerinlösungen auch bei unserer 75-cm-Welle zu untersuchen, wo also noch größere Effekte zu erwarten wären.

Es ergab sich aber hier eine besondere Schwierigkeit. Glyzerin ist bekanntlich eine Dipolflüssigkeit und zeigt, bei Hochfrequenz in Übereinstimmung mit der Debyeschen Theorie, eine „anomale Absorption". Diese Absorption ist eine Funktion von $\omega\tau$, wo τ die Dipolrelaxationszeit ist. In Gaertners Experimenten war die anomale Absorption einige Male größer als die Leitfähigkeit seiner Lösungen. Die Absorption zeigt aber ein Maximum für einen bestimmten Wert von $\omega\tau$. Wir hofften, bei 75 cm schon über das Maximum und im Gebiete kleiner Absorption zu sein. Es stellte sich aber heraus, daß bei Zimmertemperatur unsere Frequenz gerade in der Nähe des Maximums war. Die scheinbare Leitfähigkeit der Absorption war einige hundertmal größer als die elektrolytische.

Trotzdem wurden einige Experimente durchgeführt mit einem überraschenden Ergebnis. Die Absorption einer 0,2 N-Lösung $Ca_2Fe(CN)_6$ in Glyzerin war kleiner als die des reinen Glyzerins. Zur Erklärung dieser Tatsache wurden dann weitere Untersuchungen vorgenommen.

Das Salz enthält Kristallwasser, das die Zähigkeit des Lösungsmittels und damit τ verkleinert. Infolgedessen könnte die Absorption auch abnehmen. Messungen der Absorption einer Reihe Glyzerin-Wassermischungen wurden also vorgenommen. Es wurde gefunden, daß Wasserzusätze bis zu 20 Proz. die Absorption immer vergrößerten. Das Kristallwasser allein kann also die Absorptionsabnahme nicht verursachen.

Die Ergebnisse weiterer Versuche sind in der untenstehenden Tabelle X wiedergegeben (ein Galvanometerausschlag ist jedesmal gleich 130 gesetzt, die entsprechende Leitfähigkeit gleich $20 \cdot 10^{-4}$; in der Tat sind nur die Unterschiede genau gemessen worden). Die Tabelle zeigt deutlich, daß, während Wasserzusatz die Absorption vergrößert, weitere $Ca_2Fe(CN)_6$-Zusätze die Absorption wieder verkleinern, und zwar stärker als durch die Verdünnung des Glyzerins durch Einführung der fremden Moleküle zu erklären wäre.

In der „Ionensättigungs"-Theorie der DK. einer elektrolytischen Lösung in einem Dipollösungsmittel (14) wird angenommen, daß die Dipolen in der Nähe eines Ions durch das Feld des Ions fest orientiert sind und unter einem äußeren Feld sich nicht mehr orientieren können. Da die anomale Absorption von der Rotation der Dipole im äußeren Felde herrührt, könnte eine solche Verhinderung der Rotation eine Verkleinerung der Absorption mit sich bringen. In diesem Falle würde der Effekt gleich der Ionensättigung mit zunehmender Wertigkeit des Elektrolyts schnell zunehmen. Es wurden deshalb Messungen auf gleichäquivalenten Lösungen von KCl und $Ca_2Fe(CN)_6$ gemacht. Die „Verdünnung" der beiden Lösungen sollte

Tabelle X.

Anomale Absorption in Glyzerinlösungen.

Experimentier-Nr.	Lösungen	Zusammensetzung Prozent (Gewicht)				Resonanzausschlag	Entsprechende Leitfähigkeit annähernd	Niederfrequenzleitfähigkeit
		KCl	$Ca_2Fe(CN)_6$	Wasser	Glyzerin			
1	0	—	—	—	100,0	133,0	$20{,}0 \cdot 10^{-4}$	—
	A	—	—	2,7	97,3	129,3	$22{,}2 \cdot 10^{-4}$	—
	B	—	1,1	2,7	96,2	132,2	$20{,}6 \cdot 10^{-4}$	—
2	0	—	—	—	100,0	130,0	$20{,}0 \cdot 10^{-4}$	—
	—	—	1,12	1,63	97,3	130,0	$20{,}0 \cdot 10^{-4}$	—
	—	—	—	1,64	98,4	128,1	$21{,}1 \cdot 10^{-4}$	—
	1,10	—	—	1,64	97,3	127,7	$21{,}4 \cdot 10^{-4}$	—
3	0	—	—	—	100,0	130,0	$20{,}0 \cdot 10^{-4}$	—
	—	—	1,12	1,63	97,3	130,0	$20{,}0 \cdot 10^{-4}$	—
	—	—	—	1,64	98,4	127,8	$21{,}3 \cdot 10^{-4}$	—
	1,10	—	—	1,64	97,3	128,3	$21{,}0 \cdot 10^{-4}$	—
4	0	—	0,56	6,1	93,3	131,7	$20{,}6 \cdot 10^{-4}$	$0{,}01 \cdot 10^{-4}$
	—	—	—	6,1	93,9	131,0	$21{,}0 \cdot 10^{-4}$	—
	0,55	—	—	6,1	93,3	131,0	$21{,}0 \cdot 10^{-4}$	$0{,}3 \cdot 10^{-4}$
	—	—	—	6,7	93,3	130,4	$21{,}4 \cdot 10^{-4}$	—

ungefähr gleich, eine etwaige Sättigung aber bei $Ca_2Fe(CN)_6$ viel größer sein. Versuche 2, 3 und 4 zeigen, daß, obwohl die Messungen nicht sehr genau sind, gerade dieser Effekt sich deutlich zeigt.

Aus Versuch 2 z. B. sehen wir, daß a) ein kleiner Wasserzusatz die Absorption vergrößert, b) ein weiterer Zusatz von 1 Proz. $Ca_2Fe(CN)_6$ die Absorption um 5 Proz. verkleinert, und c) ein Zusatz von 1 Proz. *KCl* die Absorption um 1,5 Proz. vergrößert. Versuch 3 bestätigt a) und b), in c) aber wird die Absorption durch einen 1 proz. *KCl*-Zusatz um 1,5 Proz. verkleinert. Die Unstimmigkeiten zwischen Versuch 2 und 3 rühren von unkontrollierbaren Temperaturänderungen her, die die anomale Absorption sehr stark beeinflussen. Trotzdem ist die Herabsetzung der Absorption durch $Ca_2Fe(CN)_6$ in allen vier Versuchen zu sehen und die Wirkung des *KCl* ist offenbar viel kleiner.

Die Niederfrequenzleitfähigkeiten der Lösungen sind sehr klein gegen die anomale Absorption, und die Hochfrequenzleitfähigkeiten, angesichts der bewiesenen Beeinflussung der Absorption, lassen sich nicht bestimmen. Es ist aber zu bemerken, daß Berücksichtigung der elektrolytischen Leitfähigkeit eine noch größere Abnahme der Absorption ergeben würde, und daß andererseits Berücksichtigung der Absorptionsabnahme bei den Gaertnerschen Versuchen einen noch größeren Hochfrequenzeffekt ergibt.

Eine Messung bei 0° C wurde auch gemacht. Die Ionenleitfähigkeit nahm aber infolge der größeren Zähigkeit schneller ab als die anomale Absorption.

III. Zusammenfassung.

Es wurden Untersuchungen der Leitfähigkeit bei einer Wellenlänge von 75 cm verschiedener schwachen Elektrolyten und einiger Glyzerinlösungen beschrieben. Die Zunahme der Leitfähigkeit bei Hochfrequenz ist für die meisten untersuchten schwachen Elektrolyten in größenordnungsmäßiger Übereinstimmung mit der Debye-Falkenhagenschen Theorie, wenn in der Theorie nur die vorhandenen Ionen berücksichtigt werden. Unzureichende Kenntnis der ionischen Zusammensetzung der Lösungen verhindert die genaue Berechnung der theoretischen Werte. Große Abweichungen von den theoretischen Werten sind in zwei Fällen gefunden worden. Es wurden die Gründe diskutiert, die die Erklärung dieser Abweichung als anomale Dipolabsorption der undissoziierten Moleküle, vielleicht mit Molekülen des Lösungsmittels assoziiert, plausibel erscheinen lassen.

Die anomale Absorption des Glyzerins wird durch einen Zusatz von $Ca_2Fe(CN)_6$ herabgesetzt. Diese Herabsetzung scheint von der Wertigkeit des zugesetzten Salzes abhängig zu sein. Die Möglichkeit, diesen Effekt als Folge einer „Ionensättigung" zu erklären, wurde erörtert.

Zum Schluß möchte ich für die freundliche Aufnahme, die ich im Physikalischen Institut der Universität Leipzig gefunden habe, danken. Mein besonderer und ergebenster Dank gilt Herrn Professor Dr. Debye für seine Anregungen und sein Interesse an dieser Arbeit. Ebenso möchte ich meinen wärmsten Dank Herrn Dr. Sack für viele wertvolle Ratschläge aussprechen.

IV. Literaturverzeichnis.

1) H. Sack, Physik. Zeitschr. **29**, 627, 1928. Brendel, Mittelstädt und Sack, Physik. Zeitschr. **30**, 576, 1929; Brendel, Physik. Zeitschr. **32**, 327, 1931; Deubner, Physik. Zeitschr. **30**, 946, 1929; Deubner, Ann. d. Phys. **5**, 305, 1930; Rieckhoff, Ann. d. Phys. **2**, 577, 1929, wo ein Verzeichnis aller früheren Arbeiten auf diesem Gebiet gegeben ist.
2) Debye und Hückel, Physik. Zeitschr. **24**, 305, 1923; Onsager, Physik. Zeitschr. **28**, 277, 1927.
3) Debye und Falkenhagen, Physik. Zeitschr. **29**, 401, 1928.
4) M. Wien, Ann. Phys. **83**, 327, 1927; **85**, 795, 1928; (5) **1**, 400, 1929.
5) Rieckhoff, Ann. Phys. **2**, 596, 1929.
6) Bauer, Ann. Phys. **6**, 253, 1930.
7) Gaertner, Physik. Zeitschr. **32**, 919, 1931.
8) Mizushima und Sack, Physik. Zeitschr. **31**, 811, 1930.
9) Hellmann und Zahn, Ann. Phys. **81**, 711, 1926.
10) Walden, Ulich u. Busch, Zeitschr. f. phys. Chem. **123**, 429, 1926.
11) Brendel, siehe oben; Gaertner, siehe oben.
12) Debye, Polare Moleküle, Kap. V. Leipzig 1929.
13) Mizushima, Physik. Zeitschr. **28**, 418, 1927.
14) Sack, Physik. Zeitschr. **28**, 199, 1927; Debye, Polare Moleküle, Kap. VI. Leipzig 1929.

Die Temperaturabhängigkeit der Dispersion[1]) der Leitfähigkeit.

Von Hildegard Geest.

1. Einleitung.

Der von Debye und Falkenhagen vorhergesagte Dispersionseffekt der Leitfähigkeit von starken Elektrolyten (1)[2]) ist in der letzten Zeit von verschiedenen Autoren ausführlich untersucht worden. Die Messungen wurden zum Teil bei Wellenlängen von 10 m (2, 3), 16 m (4, 5, 6, 3), 20 m (2, 3), 30 m (4, 3, 7) und 40 m (2, 8) oder unterhalb von 1 m (9, 10, 11) ausgeführt. Abgesehen von geringen Abweichungen ist für die verdünnten Lösungen stets gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment gefunden worden. Als Beleg geben wir eine Kurve für $MgSO_4$ (Fig. 1) bei einer Konzentration von 0,001 Mol/Liter und einer Temperatur von 18° C; es ist dort der Dispersionseffekt in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgezeichnet. Die ausgezogene Kurve ist aus den Rechnungen nach der Debye-Falkenhagenschen Theorie gewonnen worden, und die eingezeichneten Punkte stellen die Meßergebnisse der verschiedenen Autoren dar; man sieht, daß sie sich der theoretischen Kurve gut anschließen.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit bestand darin, den Effekt bei einer mittleren Wellenlänge von 8 m zu untersuchen, und insbesondere sollte

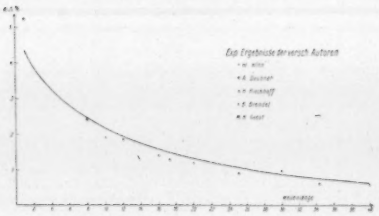

Fig. 1. Wellenlängenabhängigkeit des Dispersionseffektes an $MgSO_4$ für die Konzentration $\gamma = 0{,}01$ Mol/Liter.

die Abhängigkeit der Effekte von der Temperatur genauer studiert werden. Eine Variation mit der Temperatur ist ja zu erwarten, da in den Formeln die Beweglichkeiten eingehen, die mit der Temperatur stark veränderlich sind. In der Arbeit von Debye und Falkenhagen ist diese Abhängigkeit bereits an einem Beispiel für $LiCl$ diskutiert worden; es wurde dort an Hand einer Figur gezeigt, daß für die Temperaturen 18 und 100° C die Unterschiede der Dispersionseffekte schon außerordentlich groß werden, so daß man erwarten konnte, daß sich auch für geringere Temperaturdifferenzen die Abhängigkeit der Effekte experimentell nachweisen lassen wird.

In den bisher erschienenen Veröffentlichungen ist meist bei Zimmertemperatur gearbeitet worden. Messungen bei verschiedenen Temperaturen wurden aber auch schon von Rieckhoff ausgeführt (10), allerdings innerhalb eines sehr kleinen Temperaturintervalles von 14 bis 27° C. Da die Temperatur nicht genau geregelt werden konnte — es wurde bei möglichster Konstanthaltung der Raumtemperatur gearbeitet —, können die Messungen wohl keine allzu große Zuverlässigkeit beanspruchen; außerdem mußte wegen der sehr kleinen Wellenlänge bei relativ hohen Konzentrationen gemessen werden, wo die Gültigkeit der Formeln schon etwas zweifelhaft ist. Darum ist seinem Resultat, daß er glaubt, aus seinen Experimenten auf eine größere Herabsetzung der Effekte bei hohen Temperaturen schließen zu müssen, als nach der Theorie erwartet würde, wohl keine allzu große Bedeutung beizumessen.

Größere Zuverlässigkeit beansprucht dagegen eine allerdings nur wenig ausgedehnte Untersuchung von Brendel (4). Er vergleicht bei einer Wellenlänge von 16 m die Größe der Dispersionseffekte an $MgSO_4$ bei Temperaturen von 20 und 25° C und findet trotz der kleinen Temperaturdifferenz geringe Unterschiede in der Größe der Effekte in dem von der Theorie angegebenen Sinne. Sie stimmen innerhalb seiner Meßgenauigkeit auch gut mit den theoretischen Werten überein.

In der vorliegenden Arbeit ist für verschiedene Elektrolyte und Konzentrationen die Temperaturabhängigkeit systematisch innerhalb eines Temperaturbereichs von 0 bis 50° C untersucht worden.

2. Das Problem.

Es ist von Interesse zu überlegen, in welcher Weise durch die Temperatur ein Einfluß auf den Dispersionseffekt zustande kommt. Einleitend soll kurz daran erinnert werden, welche Vorstellungen über die Vorgänge im Innern einer Elektrolytlösung man mit der Erscheinung der Dispersion der Leitfähigkeit verbindet.

Bekanntlich kann man auf Grund der Debyeschen Elektrolyttheorie (1) den Unterschied zwischen der molekularen Leitfähigkeit Λ_0 und der Leitfähigkeit für genügende Verdünnung Λ_∞ erklären, indem man eine Ionenatmosphäre einführt, die in zweierlei Weise zu einer Behin-

1) Leipziger Dissertation; z. T. vorgetragen auf der 16. Gauvereinstagung Thüringen-Sachsen-Schlesien in Freiberg i. S. am 10.—12. Juni 1933.

2) Ziffern in Klammern beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Schluß der Arbeit.

derung der freien Beweglichkeit eines einzelnen Ions Anlaß gibt. Für hinreichend kleine Konzentrationen können die theoretischen Überlegungen geschrieben werden als

$$\Lambda_0 = \Lambda_\infty - \Lambda_{I0} - \Lambda_{II}, \quad (1)$$

dabei bedeutet Λ_{I0} eine Verminderung der Leitfähigkeit durch die sog. Relaxationskraft, die durch die Dissymmetrie der Ionenwolke im elektrischen Feld hervorgerufen wird; es ist:

$$\Lambda_{I0} = \frac{C_1}{D \cdot T} \Lambda_\infty \varkappa \frac{q}{1 + \sqrt{q}}, \quad (2)$$

dabei werden mit C_1 sämtliche in die Formel eingehende atomaren Konstanten bezeichnet, die alle temperaturunabhängig sind; D bedeutet die DK. des Lösungsmittels, T die absolute Temperatur, Λ_∞ die Summe der Beweglichkeiten und q ist ein Ausdruck, der nur von den Beweglichkeiten und Wertigkeiten der Ionen abhängt in der Weise, daß

$$q = \frac{L_1 z_2 + L_2 z_1}{L_1 z_2^2 + L_2 z_1^2} \cdot z_1 z_2, \quad (3)$$

und $\varkappa^2$ ist ein Ausdruck für den Abfall der elektrischen Dichte innerhalb der Ionenwolke; er kann geschrieben werden als

$$\varkappa^2 = \frac{C_2}{D \cdot T}. \quad (4)$$

Der zweite Beitrag zur Vermehrung der Reibung entsteht durch die sog. elektrophoretische Kraft Λ_{II}:

$$\Lambda_{II} = C_3 \frac{\varkappa}{\eta}, \quad (5)$$

wobei mit C_3 wieder eine andere Konstante für die atomaren Größen und mit η die innere Reibung bezeichnet wird.

Die in diesen Überlegungen eingeführte Ionenatmosphäre gebraucht zu ihrem Entstehen und Verschwinden eine bestimmte Zeit, die sog. Relaxationszeit; sie wird durch folgende Gleichung wiedergegeben

$$\Theta = \frac{z_1^2 \cdot z_2^2}{L_1 z_2^2 + L_2 z_1^2} \cdot \frac{15{,}34 \cdot 10^{-8}}{k \cdot T \cdot q \cdot \varkappa^2}, \quad (6)$$

dabei ist k die Boltzmannsche Konstante; z_1 und z_2 die Wertigkeiten, L_1 und L_2 die Beweglichkeiten für unendliche Verdünnung der betreffenden Ionen.

Da die Relaxationszeit also einen endlichen Wert hat, ist es möglich, beim Anlegen von Wechselfeldern sehr hoher Frequenz einen Teil von Λ_{I0}, d. i. der durch die Dissymmetrie der Ionenwolke hervorgerufene Anteil der Leitfähigkeitsverminderung, aufzuheben und so eine Zunahme der hochfrequenten Leitfähigkeit gegenüber der bei Niederfrequenz zu erhalten um einen Betrag

$$\Delta\Lambda = \frac{\Lambda_{I0} - \Lambda_{I\omega}}{\Lambda_0}. \quad (7)$$

Der Beitrag zur Verminderung der molekularen Leitfähigkeit, welcher von der elektrophoretischen Kraft herrührt, wird bei Änderung der Frequenz seine Größe beibehalten, da er für die hier verwendete Wellenlänge noch nicht wesentlich frequenzabhängig sein wird.

Um den Einfluß der Temperatur zu verstehen, ist es zweckmäßig, wenn man sich Gleichung (7) zerlegt aufschreibt

$$\Delta\Lambda = \frac{\Lambda_{I0} - \Lambda_{I\omega}}{\Lambda_{I0}} \cdot \frac{\Lambda_{I0}}{\Lambda_\infty} \cdot \frac{\Lambda_\infty}{\Lambda_0} = \mathrm{I} \cdot \mathrm{II} \cdot \mathrm{III}. \quad (7a)$$

Diese drei Ausdrücke I, II und III werden sich bei Variation der Temperatur vollständig unabhängig voneinander ändern. Da sie den Wert von $\Delta\Lambda$ sogar in verschiedenem Sinne beeinflussen, ist es vor allem wichtig, die Änderungen ihrer Absolutwerte festzustellen. Allgemein kann man sagen, daß sich in allen drei Ausdrücken nur drei temperaturabhängige Einflüsse geltend machen; dies ist: die absolute Temperatur, die DK. des Lösungsmittels und die Ionenbeweglichkeit. Den geringsten Einfluß hat die absolute Temperatur; die DK. ändert sich in dazu entgegengesetztem Sinne und in etwas stärkerem Maße, so daß sie sich nicht vollständig kompensieren, sondern das Produkt $D \cdot T$ zeigt mit zunehmender Temperatur noch eine geringe Abnahme, was im untersuchten Bereich von 0 bis 50° C einer Änderung um etwa 6 Proz. entspricht. Aber diese Änderungen sind unbedeutend, wenn man die Beweglichkeitsänderungen mit in Betracht zieht; sie wachsen im Durchschnitt um mehr als 200 Proz. für diese Temperaturdifferenz. Daher sind sie fast ausschließlich maßgebend für die Änderungen von $\Delta\Lambda$. Aus Gleichung (7a) ist zu ersehen, daß sie sich in den Ausdrücken II und III herausheben werden; sie werden also nur im Ausdruck I eine Rolle spielen, und darum wird auch dieser Ausdruck bei Temperaturänderungen den größten Schwankungen unterliegen und damit fast ausschließlich für die Änderungen des Dispersionseffektes von Bedeutung sein. Die drei Ausdrücke sollen im folgenden noch ausführlich diskutiert werden.

Teil I ist ein Ausdruck für die Zunahme der Leitfähigkeit wegen der Verkleinerung der Relaxationskraft bei Hochfrequenz. Wird er etwas anders geschrieben als

$$\mathrm{I} = 1 - \frac{\Lambda_{I\omega}}{\Lambda_{I0}}, \quad (7b)$$

so sieht man sofort, daß er direkt das Verhältnis der Kräfte für Hoch- und Niederfrequenz wiedergibt, und es ist zu untersuchen, wie dieses von der Temperatur beeinflußt wird. Es wird sich

zeigen, daß der Quotient $\frac{\Lambda_{1\omega}}{\Lambda_{10}}$ bei Temperaturerhöhung anwachsen wird, und die Größe des Dispersionseffektes wird durch Teil I sehr stark herabgesetzt werden. Wie ist das Anwachsen von $\frac{\Lambda_{1\omega}}{\Lambda_{10}}$ zu erklären?

Aus der Theorie von Debye und Falkenhagen weiß man, daß $\frac{\Lambda_{1\omega}}{\Lambda_{10}}$ nur von q und der Relaxationszeit abhängig ist. Da aber q für symmetrische Elektrolyte unverändert gleich 0,5 ist und auch für Substanzen mit unsymmetrischer Wertigkeit nur sehr wenig davon abweicht, vergrößern ihn Temperaturerhöhungen nur sehr wenig. Dagegen ist die Relaxationszeit sehr stark temperaturabhängig; sie wird mit zunehmender Temperatur außerordentlich viel kleiner und vergrößert hierdurch $\frac{\Lambda_{1\omega}}{\Lambda_{10}}$, d. h. die Differenz der hoch- und niederfrequenten Reibungskraft nimmt sehr stark ab. Inwiefern bei Temperaturerhöhung eine Verkleinerung der Relaxationszeit eintritt, kann aus Gleichung (6) abgelesen werden. Setzt man dort den Wert für $\varkappa^2$ aus Gleichung (4) ein

$$\theta = \frac{z_1^2 \cdot z_2^2}{L_1 z_2^2 + L_2 z_1^2} \cdot \frac{15{,}34 \cdot 10^{-8} \cdot D \cdot T}{k \cdot q \cdot C_2 \cdot T}, \quad (6a)$$

so sieht man, daß die absolute Temperatur herausfällt und lediglich die DK. und $L_{1,2}$ als temperaturabhängige Glieder verbleiben. Die DK. hat zwar nur einen geringen Einfluß — im untersuchten Temperaturbereich ergibt sich eine Abnahme um etwa 20 Proz. — aber die Beweglichkeiten ändern sich, wie schon gesagt, sehr stark mit der Temperatur, und da beide Einflüsse im gleichen Sinne wirken, entstehen Abnahmen der Relaxationszeit, die außerordentlich groß sind — im Mittel etwa 70 Proz. —. Anschaulich kann man sich die Rückwirkung der Relaxationszeitänderung auf den Dispersionseffekt so vorstellen, daß z. B. bei einer Verkleinerung der Relaxationszeit die gleiche Größe der Reibungsverminderung erst bei einer kürzeren Wellenlänge auftreten würde, während bei dieser gegebenen Frequenz nur ein kleinerer Teil der Relaxationskraft fortfallen kann; dies bedeutet, daß $\Lambda_{1\omega}$ wächst und damit auch der Quotient $\frac{\Lambda_{1\omega}}{\Lambda_{10}}$, der dann die starke Verkleinerung des Dispersionseffektes hervorruft.

Der Ausdruck II wird sich dagegen im umgekehrten Sinne ändern, er wird bei Temperaturerhöhung größer werden. Allerdings kann diese Zunahme nur gering sein, da sich die Beweglichkeiten, die ja allein größere Änderungen hervorrufen könnten, herausheben. Spielen die andern temperaturabhängigen Faktoren auch nur eine untergeordnete Rolle, so ist es doch von Interesse abzuschätzen, in welchem Maße sie Λ_{10} bei Temperatursteigerung beeinflussen. In Gleichung (2) steht einmal der Ausdruck $\frac{q}{1+q}$; es ist schon gesagt, daß q nur sehr wenig von der Temperatur beeinflußt wird, also wächst auch dieser Ausdruck für unsymmetrische Elektrolyte nur in sehr kleinem Maße. Aber das Produkt $D \cdot T$ tritt zweimal auf, einmal in der Formel selbst und dann im Wert von $\varkappa$, und dieses zeigt, wie anfangs schon gesagt, bei Temperaturerhöhungen eine geringe Abnahme; d. h. die Ionenatmosphäre zieht sich etwas zusammen und ruft so eine Vergrößerung der Ionenkräfte hervor. Die Abnahme von $D \cdot T$ bewirkt also, daß Λ_{10} noch relativ zu Λ_∞ anwachsen wird, da die Relaxationskraft zunimmt, und der Dispersionseffekt wird hierdurchet was, wenn auch nur in sehr geringem Maße, anwachsen; denn wenn die Reibungskräfte von vornherein größer sind, ist auch der Betrag der hochfrequent auszulöschenden Reibungskraft größer.

Im dritten Ausdruck ist ebenfalls Zähler wie Nenner temperaturabhängig. Es ist übersichtlicher, wenn er etwas anders geschrieben wird

$$\text{III} = \frac{\Lambda_\infty}{\Lambda_0} = \frac{\Lambda_\infty}{\Lambda_\infty - \Lambda_{10} - \Lambda_{\text{II}}} = \frac{1}{1 - \frac{\Lambda_{10}}{\Lambda_\infty} - \frac{\Lambda_{\text{II}}}{\Lambda_\infty}}. \quad (7c)$$

Es ist jetzt deutlich zu sehen, daß es vom Verhalten der beiden Ausdrücke $\frac{\Lambda_{10}}{\Lambda_\infty}$ und $\frac{\Lambda_{\text{II}}}{\Lambda_\infty}$ abhängt, wie sich III bei Erhöhung der Temperatur ändert. Die Zunahme von $\frac{\Lambda_{10}}{\Lambda_\infty}$ ist schon erläutert, und die gleiche Änderung ergibt sich auch für $\frac{\Lambda_{\text{II}}}{\Lambda_\infty}$. Aus Gleichung (5) geht hervor, daß die Leitfähigkeitsverminderung, die durch die elektrophoretische Kraft entsteht, die Glieder η und $\varkappa$ als temperaturabhängige Bestandteile enthält. Die Abnahme der inneren Reibung ist der Beweglichkeitszunahme äquivalent und auch zahlenmäßig etwa von der gleichen Größenordnung; dies würde bedeuten, daß $\frac{\Lambda_{\text{II}}}{\Lambda_\infty}$ konstant bleibt, aber $\varkappa$ wird wegen der Verkleinerung vom $D \cdot T$ etwas größer, und so wird auch die elektrophoretische Kraft für kleinere Dicken der Ionenwolken zunehmen. — Das heißt also, in Gleichung (7c) wird der Nenner sehr klein und insgesamt wird III anwachsen und auf diese Weise ebenso wie II die Differenz der Dispersionseffekte infolge Temperaturänderungen etwas herabsetzen.

Da aber die Beweglichkeiten, die ja die bei weitem größte Temperaturabhängigkeit haben, nur im Ausdruck I eine Änderung im absoluten Maß bedeuten, wird die Zunahme von II und III nur von sehr geringem Einfluß sein, und bei bestimmter Wellenlänge und Konzentration werden schon innerhalb eines kleinen Temperaturbereichs die durch I hervorgerufenen Verkleinerungen der Dispersionseffekte zum Ausdruck kommen, und ihr Verlauf wird in den Experimenten mit genügender Genauigkeit nachgewiesen werden können.

3. Die Meßapparatur.

Wie in den früheren Arbeiten handelt es sich auch hier um relative Messungen. Es werden die Niederfrequenzleitfähigkeiten zweier hochfrequent gleichleitender Lösungen miteinander verglichen, und der Unterschied der beiden Leitfähigkeiten ist dann ein Maß für die Größe des Dispersionseffektes des zu messenden Elektrolyten gegen den andern. Als Vergleichssubstanz wurde wiederum stets *KCl* verwendet, da hier der absolute Effekt infolge der geringen Wertigkeit sehr klein ausfällt.

Zur Bestimmung der Niederfrequenzleitfähigkeit wurde dieselbe Wheatstonesche Brückenanordnung mit etwa 1000 Hertz verwendet, wie sie Brendel für seine Untersuchungen des Dispersionseffektes bei längeren Wellen benutzt hat (4). Auch die Hochfrequenzmessung beruhte prinzipiell auf der gleichen Art der Dämpfungsmessung wie früher, nämlich in einer Messung des Stromes bei Resonanz in einem Resonanzkreis, dessen Kapazität die Elektrolytzelle bildet.

a) Sender und Energieübertragung.

Die Relativmessung beruht darauf, daß man die Leitfähigkeit zweier verschiedener Elektrolyte nacheinander vergleicht. Damit die Messungen einwandfrei sind, müssen eine Reihe von Bedingungen erfüllt sein: Haupterfordernis ist, daß der zur Hochfrequenzmessung verwendete Schwingungsgenerator vollständige Konstanz in bezug auf Frequenz und Intensität während einer Meßreihe aufweist. Die von Brendel verwendete Schaltung des Holborngegentaktsenders mit den zwei Resonanzkreisen in den Gitter- und Anodenverbindungen der beiden Röhren zeigte für diese kleine Wellenlänge nicht mehr genügende Konstanz. Um vollständige Sicherheit in bezug auf die Stabilität der Frequenz zu haben, wurde die von Straubel angegebene Steuerung des Gegentaktsenders durch einen Turmalinkristall verwendet (12), der fertig mit Elektroden versehen von der Firma Zeiss in Jena geliefert wurde. Fig. 2 gibt eine schematische Darstellung der verwendeten Senderschaltung. Zur Schwingungserzeugung wurden 2 Telefunkenrohre RS 241 verwendet; sie wurden mit 240 Volt Anodenspannung betrieben, die einer großen konstanten Batterie des Instituts entnommen werden konnte. Für die praktische Ausführung des Senders waren die beiden Rohre direkt gegeneinander aufmontiert; auf diese Weise konnten die Verbindungsleitungen sehr kurz gehalten werden, und die Resonanzstellung des Anodenkreises war im wesentlichen durch die Größe

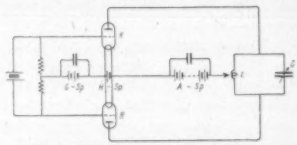

Fig. 2. Schema des Senders.

von L und C (s. Fig.) bestimmt. Als Gitterableitwiderstände wurden zwei Dralowidwiderstände von je 10^4 Ohm parallel zum Turmalin gelegt. Der Drehkondensator des Anodenkreises wurde so eingestellt, daß der Sender bei Energieentzug mit maximaler Intensität schwang. Um zu vermeiden, daß Schwingungsenergie direkt auf Teile der Meßapparatur gelangen könne, war der Sender in einem geerdeten Zinkkasten untergebracht.

Die übrige Meßanordnung war analog gebaut, wie sie in der früheren Arbeit beschrieben worden ist; infolge der kürzeren Wellenlänge waren lediglich die Dimensionen des gesamten Aufbaues etwas verkleinert. Wir möchten deshalb nur kurz daran erinnern: über einen aperiodischen Zwischenkreis wurde die Schwingungsenergie in den Meßresonanzkreis, bestehend aus einer Selbstinduktion, einem Drehkondensator und dem Meßkondensator, geleitet, und dessen Stromamplitude wurde dann in einem dritten Kreis, dem Indikatorkreis, durch ein sehr empfindliches Thermokreuz mit Galvanometer angezeigt. Ebenso wie früher waren die einzelnen Ankopplungen Zwischenkreis-Resonanzkreis und Resonanzkreis-Galvanometerkreis jeweils um 45° gegeneinander verstellt, damit eine direkte Energieübertragung vom Zwischenkreis auf den Galvanometerkreis vermieden wurde. Die Ankopplungsspule vom Sender an den Zwischenkreis war von außen verstellbar, damit für die verschiedenen Dämpfungen bei Messungen an verschieden konzentrierten Lösungen das Resonanzmaximum stets nahezu die gleiche Größe hatte. Während einer Messung wurde die Ankopplung unverändert gelassen, da durch Kopplungsänderungen die Schwingungsbedingungen des Senders in nicht reproduzierbarer Weise geändert wurden. Aus diesem Grunde war es auch

überflüssig, einen besonderen Kontrollkreis für die Senderenergie an den Zwischenkreis anzukoppeln, wie es ursprünglich vorgesehen war, damit nötigenfalls Schwankungen der Senderenergie mit Hilfe der Kopplungsspule eliminiert würden. Es mußten vielmehr zu diesem Zweck die Hochfrequenzmessungen für jede Lösung doppelt vorgenommen werden, und die Reproduzierbarkeit der Ausschläge gab dann eine Kontrolle für die Senderkonstanz während der Messung. Es wird später darüber noch genauer berichtet werden.

Die Schwingungskreise bestanden aus 3 mm starkem Kupferdraht und waren mehrfach gestützt, so daß mechanische Erschütterungen keine Änderungen der Ankopplungen und damit der vom Galvanometer angezeigten Resonanzenergie hervorrufen konnten. Sie waren in zwei doppelt gepanzerten, geerdeten Kupferkästen untergebracht und auf zwei großen Steinblöcken erschütterungsfrei aufgestellt. Die Kästen waren miteinander sowie mit dem Senderkasten durch starke Messingbänder und -federn fest verbunden.

b) Die Meßzelle.

Trotz der oben erwähnten Vorsichtsmaßregeln stellte es sich jedoch heraus, daß der Ausschlag des Galvanometers nicht reproduzierbar war, wenn die Meßzelle aus dem Resonanzkreis herausgenommen und gleich darauf wieder neu festgeschraubt wurde. Anfangs wurde vermutet, daß durch geringe Verbiegungen des Resonanzkreises beim Neueinsetzen der Zelle kleine Änderungen der Selbstinduktion hervorgerufen werden könnten, die diese Stromänderung bewirken. Es wäre möglich, daß derartige Erscheinungen bei dieser kürzeren Wellenlänge einen sehr viel größeren Einfluß hätten als bei der von Brendel verwendeten, wo diese Störungen nicht beobachtet wurden. Da aber das gleiche Ergebnis sich auch einstellte, wenn der Kondensator des Meßkreises mehrmals hintereinander über die Stelle des Maximums hinaus und dann wieder zurückgedreht wurde, d. h. also, wenn die Hochfrequenzkreise selbst gar nicht berührt wurden, lag die Vermutung nahe, daß es sich hierbei wiederum um eine Störung des Senders handelte. Wie schon erwähnt, wurde die Einstellung des Kondensators im Anodenkreise auf maximale Schwingleistung vorgenommen, während das energieentziehende System angekoppelt war; aus der Tatsache, daß der Sender ohne jede Ankopplung bei einer anderen Einstellung des Anodenkondensators die größte Schwingungsenergie abgab, geht hervor, daß der angekoppelte Zwischenkreis auch noch als Bestandteil des Senders aufzufassen ist. Da nun der Energieentzug für die Resonanzeinstellung des Meßkreises ein Vielfaches des Betrages außer Resonanz ist, werden diese dauernden Änderungen der Energieentnahme beim Herausnehmen und Wiedereinsetzen der Zelle eine starke Störung der sonst regelmäßigen Schwingungen des Senders bedeuten. Ein Vermeiden der Schwankungen des Senders während einer Messung war also nur dann zu erreichen, wenn die Messungen so vorgenommen wurden, daß dem Sender für die Dauer der ganzen Messung stets annähernd dieselbe Energiemenge entzogen wurde; d. h. also, die Resonanz des Meßkreises mußte in dieser Zeit dauernd erhalten bleiben. Aus diesem Grunde wurden die Messungen mit Hilfe eines Strömungsverfahrens ausgeführt in der Art, wie es auch Deubner verwendet hat (7), indem die zuvor in richtiger Konzentration hergestellten Lösungen aus Vorratsflaschen nacheinander durch die Zelle fließen mußten; dabei wurde die erste Lösung durch die nachfolgende fortgespült, ohne daß dazwischen Luft in die Zelle kam.

Während in den früheren Arbeiten stets dieselbe Meßzelle für die Hoch- und Niederfrequenzmessung verwendet werden konnte, mit der beide Messungen schnell hintereinander ausgeführt wurden, war es hier nötig, zwei verschiedene Zellen für die beiden Messungen zu benutzen. — Für die Niederfrequenzmessung

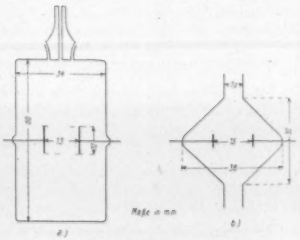

Fig. 3. Meßzellen.

wurde eine Glaszelle der gleichen Art verwendet wie früher (Fig. 3a). Die Platinelektroden waren in die Glaswand eingeschmolzen und mit Platinmohr überzogen, damit keine Polarisation auftrat. Die Zelle wurde mit Hilfe eines Kapillarstopfens verschlossen; auf diese Weise war stets eine definierte Füllhöhe gewährleistet. — Die Zelle für die Hochfrequenzmessung hatte eine etwas andere Form (Fig. 3b); sie war fest mit dem Meßresonanzkreis verbunden. Auch hier waren die Platinelektroden mit der Glaswand verschmolzen; sie hatten einen Durchmesser von 5 mm und befanden sich in einem Abstand von 15 mm. Da es ein Nachteil der Strömungsmethode ist, daß verhältnismäßig große Mengen

an Lösung gebraucht werden, war die Zelle möglichst klein gehalten; aber es war darauf geachtet, daß sich die Elektroden in einiger Entfernung von der Zellenwand befanden, um störende Einflüsse des Glases zu vermeiden. Sie war überall gut abgerundet, so daß stets alle Lösung gut durchgespült wurde. Oben und unten war ein Glasrohr angeschmolzen, das auf der einen Seite durch vier Ansätze – es wird später noch genauer besprochen, aus welchem Grunde diese Anzahl gewählt wurde – mit den Vorratsflaschen verbunden werden konnte und auf der anderen Seite zu einem großen Auffanggefäß führte. Die Meßflaschen waren durch kurze Schlauchverbindungen mit den einzelnen Ansätzen der Zelle verbunden und wurden durch Quetschhähne abgeschlossen.

c) Die Temperaturregelung.

Die Meßflaschen waren auf dem einen Kupferkasten in einem Thermostaten mit Rührer fest angebracht, so daß sie beim Leerwerden an der gleichen Stelle im Wasserbad blieben. Der Thermostat wurde teils durch Glühlampen verschiedener Stärke oder mit Hilfe eines Tauchsieders auf der jeweils verwendeten Temperatur konstant gehalten. Die Messungen bei 0° C wurden mit einem Eis-Wassergemisch ausgeführt. Die Länge der Verbindungsleitung von den Flaschen zur Zelle betrug 30 bis 40 cm; sie war dick mit Watte umwickelt, so daß auch für Messungen, die weit außerhalb der Zimmertemperatur lagen, auf dem Wege zur Zelle höchstens eine sehr kleine Temperaturänderung stattfinden konnte.

Um vollständige Sicherheit zu haben, wurde die Temperatur der Zelle während des Durchströmens mit Hilfe eines Nickel-Konstantan-Thermoelementes bestimmt, und es wurde festgestellt, daß z. B. bei der als höchstes verwendeten Temperatur von 50° C die Temperatur der Lösung in der Zelle um 0,6° C geringer war als die Thermostatentemperatur; diese Differenz wurde in der Weise ausgeglichen, daß der Thermostat für die Hochfrequenzmessung um diesen Betrag höher gestellt wurde, während für die Niederfrequenzmessung die richtige Temperatur eingestellt war. Für Messungen mit niederer Temperatur verringerte sich natürlich die Differenz zwischen Thermostat und Niederfrequenzzelle.

d) Weitere Fehlerquellen.

Man könnte vermuten, daß die direkte Verbindung der im Hochfrequenzkreis befestigten Zelle mit den Flaschen im Thermostaten eine zusätzliche Kapazität für die Zelle bedeuten würde und auf diese Weise die Resultate fälschen könnte, da jede der Flaschen eine etwas andere Entfernung von der Zelle hatte. Dieser Umstand wurde eingehend kontrolliert; es wurde festgestellt, daß auch beim Vertauschen der Flaschen die Größe der Effekte nicht geändert wurde. Auch für den Fall, daß sämtliche Flaschen mit der gleichen Lösung gefüllt wurden, zeigte der beim Durchströmen beobachtete Galvanometerausschlag für die Lösungen aus allen Flaschen denselben Wert an. Außerdem konnte auch beim Ablösen einzelner und aller Flaschen keine Änderung am Resonanzausschlag des Galvanometers beobachtet werden.

Eine weitere Prüfung der Unabhängigkeit der Resultate von der Apparatur bestand darin, daß der Einfluß einer Änderung der Kopplung zwischen Sender und Zwischenkreis auf die Meßergebnisse kontrolliert wurde. Die Größe eines bestimmten Meßpunktes wurde bei vier verschiedenen Ankopplungen festgestellt, und es ergab sich innerhalb der Meßgenauigkeit auch für die als engstes verwendeten Ankopplungen noch derselbe Wert wie bei den loseren Kopplungen; damit war gezeigt, daß auch Fehlerquellen infolge Zieherscheinungen nicht bestehen können.

4. Der Gang einer Messung.

Für jede Meßreihe wurden stets vier Lösungen hergestellt: eine Lösung des zu messenden Elektrolyten von bestimmter Konzentration und drei *KCl*-Vergleichslösungen, deren Leitfähigkeit untereinander nicht sehr verschieden war; dabei war die Lösung geringster Leitfähigkeit niederfrequent ungefähr gleichleitend mit der Meßlösung.

Das Leitfähigkeitswasser war zweimal destilliert; seine Leitfähigkeit betrug etwa $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ cm^{-1} Ohm^{-1}. Von jeder Lösung wurde stets ein Liter in geeichten Jenaer Glaskolben hergestellt und dann im Thermostaten auf konstante Temperatur gebracht. Dann wurden die Lösungen in die eigentlichen Meßflaschen umgefüllt und die Niederfrequenzmessung vorgenommen. Die Zelle war zu diesem Zwecke direkt im Thermostaten aufgehängt und durch eine lange verdrillte Schnur mit der Wheatstoneschen Brücke verbunden, so daß sie auch während der Ablesung nicht aus dem Thermostaten genommen zu werden brauchte. Die Messung ging so vor sich, daß für jede Lösung die Brückenstellung mehrmals abgelesen wurde, stets mit einer Zeitdifferenz von 10 bis 15 Minuten. Erst wenn die Einstellung ein zweites Mal genau den gleichen Wert ergab, konnte mit Sicherheit angenommen werden, daß die Temperatur in der Zelle vollständig mit der des Thermostaten übereinstimmte. Dieser Wert wurde dann notiert und die Lösung

ausgewechselt. War die Niederfrequenzmessung für alle Lösungen beendet, wurde die Temperatur für die Hochfrequenzmessung umgestellt und mindestens eine halbe Stunde konstant werden gelassen. Dann wurde die Zelle mit den vier Vorratsflaschen verbunden und aus allen Flaschen wurde etwas Lösung durch die Zelle gelassen, so daß die Verbindungsleitungen frei von Luftblasen waren, die später die Resonanz stören würden, und damit die Zelle die richtige Temperatur angenommen hatte. Denn nun wurde mittels des Drehkondensators der Meßkreis in Resonanz gestellt. Die Resonanzkurve besaß stets eine so breites Maximum, daß kleine Verschiebungen der Resonanzlage, die durch die Verschiedenheit der DK. der einzelnen Lösungen hervorgerufen werden konnten, keinen beobachtbaren Einfluß hatten, so daß der Drehkondensator trotz der Feinverstellung während der Messung nicht nachgestellt zu werden brauchte, so wie dies auch bei Brendel der Fall war (4). Nach weiteren 5 bis 10 Minuten, wenn der Sender wieder vollkommen ruhig eingeschwungen war, wurde die Hochfrequenzmessung vorgenommen. Es wurde ein Hahn geöffnet und die Lösung so lange durchfließen gelassen, bis sich ein konstanter Ausschlag am Galvanometer eingestellt hatte, der dann abgelesen wurde.

Es ist schon gesagt, daß die größte Schwierigkeit der Messung darin bestand, Inkonstanzen der Senderintensität auszuschalten. Die Dauer der Hochfrequenzmessung betrug nicht mehr als 5 Minuten, und während dieser Zeit konnte im allgemeinen Konstanz innerhalb der Ablesegenauigkeit erwartet werden, nachdem der Sender 2 bis 3 Stunden eingeschwungen war. Sollte doch noch etwa ein kontinuierlicher Gang vorhanden sein, so konnte er durch den Verlauf der Messung leicht eliminiert werden. Wie früher schon erwähnt, bestand die Kontrolle für die Senderkonstanz während der Messung darin, daß die Vergleichslösungen hochfrequent zweimal gemessen wurden. Der Gang der Messung war so, daß zuerst die drei *KCl*-Lösungen durchfließen mußten, dann der zu messende Elektrolyt und dann nochmals die drei *KCl*-Lösungen, aber in umgekehrter Reihenfolge. Fig. 4 möge dies erläutern. Es ist dort der Resonanzausschlag des Galvanometers als Funktion der Niederfrequenzleitfähigkeit aufgetragen; die Werte für die drei *KCl*-Lösungen sind als Kreuze oder Punkte eingezeichnet; sie liegen bei diesen geringen Konzentrationsunterschieden annähernd auf einer Geraden, der „Eichkurve"; der Wert für die Meßlösung ist als Kreis dargestellt, und aus seinem Abstand von dieser Geraden wird der Dispersionseffekt berechnet; es wurde stets auf gleiche Hochfrequenzleitfähigkeit bezogen und die entsprechende Niederfrequenzleitfähigkeit für die *KCl*-Lösung aus der Eichkurve abgelesen. Fig. 4a zeigt eine Meßreihe, die bei vollständiger Konstanz des Senders ausgeführt war; die beiden *KCl*-Kurven fallen übereinander. Aber Fig. 4b gibt ein besonders deutliches Beispiel für einen kontinuierlichen Gang während der Messung.

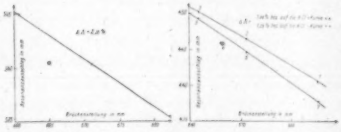

Fig. 4. 2 Meßreihen an $La_2(SO_4)_3$ bei einer Konzentration $\gamma = 0{,}0006$ Mol/Liter und einer Temperatur von 40° C; an verschiedenen Tagen ausgeführt.

Die beigefügten Zahlen geben die Reihenfolge der einzelnen Meßpunkte an, die in genau gleichen Zeitabständen von je $^1/_2$ Minute abgelesen waren, und hier kann nun aus dem Mittelwert der beiden *KCl*-Kurven die richtige Differenz für die Niederfrequenzleitfähigkeit der Meßlösung gegen *KCl* gewonnen werden. Da alle Messungen mindestens zweimal vorgenommen wurden, und falls dann keine Übereinstimmung eintrat, noch mehrmals wiederholt wurden, kann man wohl annehmen, daß die Genauigkeit der Messungen nicht herabgesetzt wird, wenn auch solche Meßreihen, die ja auch nur relativ selten auftraten, mit verwertet wurden.

Die Genauigkeit ist für die einzelnen Meßpunkte sehr verschieden. Es soll dies an einem Beispiel für $La_2(SO_4)_3$ gezeigt werden (Fig. 5). Dort ist die Abhängigkeit des relativen Dispersionseffektes $\Delta\Lambda$ gegen *KCl* als Funktion der Temperatur für die Konzentration 10^{-3} Mol/Liter

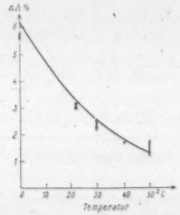

Fig. 5. Beispiel für die Größe des Meßfehlers an $La_2(SO_4)_3$; $\gamma = 10^{-3}$ Mol/Liter.

aufgetragen. Die ausgezogene Kurve stellt die nach der Debyeschen Theorie ausgeführte Berechnung der Effekte dar, und durch die Länge des Striches ist der experimentelle Fehler des Mittelwertes angegeben, so wie er sich für die einzelnen Meßpunkte ergibt. In Tabelle I sind die genauen Zahlenwerte dieser Fehler zugleich mit

den Fehlern, die aus den Einzelmessungen resultieren, angegeben. Die Mitteilung des Fehlers über sämtliche Messungen ergibt für eine einzelne Messung einen Fehler von weniger als 2 Promille.

Tabelle I.

$La_2(SO_4)_3$, $\gamma = 10^{-3}$ Mol/Liter.

	Fehler der Mittelwerte			Fehler der Einzelmessung		
T °C	Obere Grenze	Untere Grenze	%	Obere Grenze	Untere Grenze	%
0	5,74	5,60	0,7	5,83	5,51	1,6
22	3,14	2,98	$0,8_5$	3,18	2,94	1,2
30	2,45	2,25	$1,0_8$	2,53	2,17	$1,8_5$
40	$1,69_5$	1,68	$0,0_7$	1,70	1,68	0,1
50	1,67	1,29	1,9	1,76	1,20	2,8
			4,6 : 5 = 0,9%			7,5 : 5 = 1,5%

5. Die Meßergebnisse.

Es wurden Messungen an den Elektrolyten $MgSO_4$, $La_2(SO_4)_3$ und $Ca_2Fe(CN)_6$ vorgenommen bei den Temperaturen 0, 22, 30, 40 und 50° C. Die Kurven sind in etwas anderer Weise gezeichnet als früher: der Effekt ist nicht als Funktion der Konzentration, sondern in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen, so daß die Abnahme der Effekte mit zunehmender Temperatur für eine bestimmte Konzentration, so wie es anfangs besprochen wurde, deutlich zu erkennen ist. Die ausgezogene Kurve stellt das Ergebnis der Rechnungen nach den Formeln von Debye und Falkenhagen dar. Die Rechnungen konnten für die Temperaturen 0, 18, 25 und 50° C durchgeführt werden, da hier die Beweglichkeiten bekannt sind. Die Werte für die Beweglichkeiten wurden den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen; nur der Wert für die Beweglichkeit des Mg-Ions bei 50° C mußte extrapoliert werden; aber dies war möglich, da die Temperaturabhängigkeit der Niederfrequenzleitfähigkeit für $MgSO_4$ den gleichen Gang zeigte wie die der KCl-Lösungen.

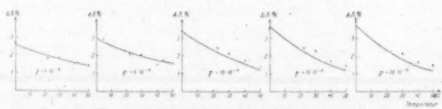

Fig. 6. Temperaturabhängigkeit des Dispersionseffektes für $MgSO_4$. Konzentration γ in Mol/Liter an 5 verschiedenen Konzentrationen.

Als erste Substanz wurde $MgSO_4$ untersucht, da hier schon von verschiedenen Seiten Messungen vorliegen bei verschiedenen Wellenlängen und Konzentrationen, die sämtlich eine ziemlich gute Übereinstimmung mit der Theorie aufweisen. In Fig. 6 und Tabelle II sind die Ergebnisse angegeben. Der Gang der Temperaturabhängigkeit ist für dieses Salz an fünf verschiedenen Konzentrationen verfolgt worden, die so gewählt sind, daß sie bei Zimmertemperatur alle um das Maximum des Effektes herum liegen; dies war nötig, da für Messungen bei 50° C der Effekt schon sehr klein ausfällt und darum nur in diesem Gebiet mit genügender Genauigkeit zu messen ist. Es war günstig, daß dieses Maximum für die 8-m-Welle schon bei relativ kleinen Konzentrationen auftritt, denn für höhere Konzentrationen ist, wie schon erwähnt, die Dämpfung im Hochfrequenzkreis sehr groß, und die Energie des Senders würde nicht ausreichen, um eine Resonanzkurve von genügender Höhe zu bekommen, wenn man nicht die Ankopplung an den Sender sehr eng wählt; aber dann besteht wiederum die Gefahr, daß Fehler infolge Zieherscheinungen auftreten werden.

Fig. 6 zeigt, daß für diese Konzentrationen die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment sehr gut ist; die experimentellen Punkte streuen nur wenig um die theoretische Kurve herum. Geringe Abweichungen sind aber doch vorhanden, und zwar in ähnlich systematischer Weise, wie sie u. a. schon von Wien und Gärtner gefunden wurden (2). Es soll dies beispielsweise an einer Kurve für $La_2(SO_4)_3$ gezeigt werden (Fig. 7), wo diese Erscheinung auch auftritt, da aber dort wegen der größeren Effekte der

Tabelle II.

$MgSO_4$, $l = 8$ m.

γ	$4 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter			$6 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter			$10 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter			$15 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter			$20 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter		
T °C	Theoretisch	Experimentell	Anzahl der Messungen	Theoretisch	Experimentell	Anzahl der Messungen	Theoretisch	Experimentell	Anzahl der Messungen	Theoretisch	Experimentell	Anzahl der Messungen	Theoretisch	Experimentell	Anzahl der Messungen
0	2,60	2,7	2	2,95	3,1	2	3,33	3,4	4	3,61	3,5	3	3,71	4,0	2
22	1,98	1,9	2	2,15	2,1	2	2,29	2,4	3	2,26	2,4	3	2,16	2,2	3
30	—	1,9	1	—	2,0	3	—	2,1	2	—	2,2	2	—	2,1	4
40	—	1,6	2	—	1,6	3	—	1,7	2	—	1,7	4	—	1,7	3
43	—	—	—	—	1,7	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	1,48	1,5	2	1,52	1,5	2	1,40	1,6	3	1,28	1,4	3	1,18	1,4	2

Verlauf deutlicher zu sehen ist. Zum besseren Vergleich mit den anderen Autoren ist der Dispersionseffekt auch hier als Funktion der Konzentration aufgetragen, und man erkennt deutlich, daß für kleine Konzentrationen die experimentellen Werte etwas zu tief liegen gegenüber

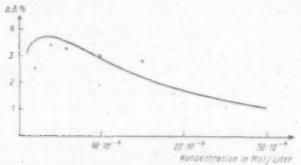

Fig. 7. Konzentrationsabhängigkeit des Dispersionseffektes für $La_2(SO_4)_3$.

den theoretischen Berechnungen; mit zunehmender Konzentration verringert sich diese Differenz, bis von einer bestimmten Konzentration an die Größe der theoretischen Werte überschritten wird. In Fig. 7 wurden die Rechnungen für eine Temperatur von 25° C ausgeführt, die Experimente dagegen bei 22°; für einen genauen Vergleich müßte man sich also die experimentelle Kurve noch etwas nach unten verschoben denken; die wirkliche Überschneidung tritt also erst bei einer etwas höheren Konzentration auf, als

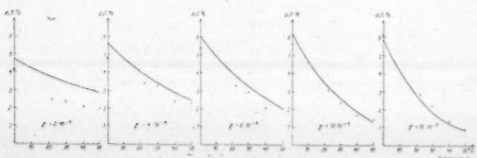

Fig. 8. Temperaturabhängigkeit des Dispersionseffektes für $La_2(SO_4)_3$. Konzentration γ in Mol/Liter an 5 verschiedenen Konzentrationen.

sich nach der Figur ergeben würde. Wien hat bereits Erklärungen für diese Erscheinung zu finden gesucht, aber es dürfte sehr schwierig sein zu entscheiden, wie weit seine Annahmen zutreffen. – Die Abweichungen, wie sie Deubner gefunden hat, können dagegen für die größeren Konzentrationen jedenfalls nicht bestätigt werden.

Die weiteren Messungen erstreckten sich auf $La_2(SO_4)_3$ (Fig. 8, Tabelle III), da dort wegen der quadratischen Abhängigkeit von der Wertigkeit die Effekte sehr viel größer werden; außerdem fallen hier ebenso wie bei $MgSO_4$ unerwünschte Nebenerscheinungen, wie sie durch chemische Umwandlungen und Reaktionen auftreten können, infolge der einfachen Zusammensetzung des Salzes fort. Die Temperaturkurven wurden auch hier für fünf verschiedene Konzentrationen aufgenommen; sie mußten etwas kleiner gewählt werden als für $MgSO_4$, da das Maximum der Konzentrationskurven schon eher auftritt und auch wesentlich schärfer ist. Auch hier wird der Verlauf der theoretisch verlangten Temperaturabhängigkeit durch die Experimente im allgemeinen gut wiedergegeben; lediglich die Punkte für die Messungen bei 0° C zeigen eine kleine Unstimmigkeit, die außerhalb der Meßgenauigkeit liegt. Da aber die gemessenen Werte für alle Konzentrationen kleiner sind, als die Theorie angibt, ist es sehr wahrscheinlich, daß eine derartig systematische Abweichung auf Ungenauigkeit des bei der Berechnung verwendeten Wertes für die Beweglichkeit des *La*-Ions zurückzuführen ist. Da von anderen Seiten für dieses Salz noch keine Dispersionsmessungen vorliegen, ist kein Vergleich möglich. – Wie schon erwähnt, ist die für die Konzentrationsabhängigkeit gefundene Unstimmigkeit auch hier vorhanden und deutlicher als bei $MgSO_4$, da die Messungen an einer noch kleineren Konzentration vorgenommen wurden.

Eine andere Erscheinung soll erst jetzt erwähnt werden, weil sie infolge der größeren Effekte hier besser zu erkennen ist. Es betrifft dies die Neigung der Temperaturkurven für verschiedene Konzentrationen; an den Fig. 6 und 8 ist deutlich zu erkennen, daß mit zunehmender Konzentration ein stärkerer Abfall in der Temperaturabhängigkeit auftritt. Eine allgemeine

Tabelle III.

$La_2(SO_4)_3$, $l = 8$ m.

γ	$2 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter			$4 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter			$6 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter			$10 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter			$15 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter		
T °C	Theoretisch	Experimentell	Anzahl der Messungen	Theoretisch	Experimentell	Anzahl der Messungen	Theoretisch	Experimentell	Anzahl der Messungen	Theoretisch	Experimentell	Anzahl der Messungen	Theoretisch	Experimentell	Anzahl der Messungen
0	4,71	4,2	3	5,63	4,8	3	5,97	5,4	4	6,15	5,7	5	5,87	6,2	2
22	3,73	2,5	3	3,91	3,4	4	3,78	3,3	2	3,22	3,1	2	2,56	2,9	2
30	—	2,4	2	—	3,3	2	—	3,0	3	—	2,4	3	—	2,3	3
40	—	2,1	3	—	2,4	5	—	2,1	3	—	1,7	2	—	1,3	2
50	2,89	2,0	2	2,50	2,3	3	2,02	2,0	2	1,30	1,5	2	0,84	0,9	3

Erklärung wird sich hierfür aber wohl nicht geben lassen. Man kann es vielleicht etwas verstehen, wenn man sich wiederum die Kurven für die Konzentrationsabhängigkeit ansieht (Fig. 9). Man beobachtet dort eine Verschiebung des Maximums der Kurven bei Erhöhung der Temperatur nach kleineren Konzentrationen. Das Maximum hat ja bekanntlich folgende Ursache: sind viele Ionen in der Lösung vorhanden, so sind die Kräfte, die die Ionen aufeinander ausüben, groß; die Ionenwolken haben kleine

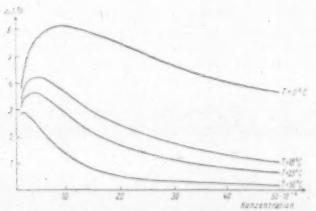

Fig. 9. Konzentrationsabhängigkeit des Dispersionseffektes an $(La_2SO_4)_3$, bei vier verschiedenen Temperaturen (theoretisch).

Dicken, infolgedessen wird auch ihre Dissymmetrie beim Anlegen des gleichen Feldes kleiner, also auch $\omega\theta$, und die bei gegebener Frequenz ausgelöschten Reibungskräfte sind kleiner. Da aber der Gesamteffekt hier aus vielen Einzeleffekten resultiert, ist doch noch eine merkbare Größenordnung des Effektes vorhanden. Bei einer sehr kleinen Konzentration dagegen müssen die Ionenkräfte auf größere Entfernungen wirken, die Ionenwolken werden größer, damit auch die Dissymmetrie, $\omega\theta$ liegt näher der Resonanzstelle mit der verwendeten Wellenlänge, und es werden größere Reibungskräfte ausgelöscht; d. h. mit abnehmender Ionenzahl müßten die Effekte bis zur Resonanzstelle mit der Relaxationszeit dauernd anwachsen, da aber dann der Gesamteffekt immer kleiner wird, muß im ganzen der Effekt wieder abnehmen, nachdem er ein Maximum überschritten hat. Und dieses Maximum liegt nicht für alle Kurven an der gleichen Stelle der molaren Konzentration, es verschiebt sich mit zunehmender Temperatur nach kleineren Konzentrationen. Diese Verschiebung muß immer dann auftreten, wenn durch irgendeine Ursache die Relaxationszeit verkleinert wird. Brendel beobachtete es bei seinen Untersuchungen mit geänderter Wellenlänge (4); auch Spaght konnte bei der Untersuchung von Elektrolytgemischen diese Verschiebung feststellen (6) und in der Weise erklären, daß die hinzugefügten Ionen ebenso wie eine vermehrte Konzentration die Relaxationszeit verkleinern. Hier wird die Verkleinerung der Relaxationszeit und damit die Verschiebung des Maximums durch die erhöhte Ionenbeweglichkeit hervorgerufen, und auf Grund dieser Verschiebung ergibt sich die verschiedene Neigung der Temperaturkurven. Es wird sich also eine Konzentration, die für höhere Temperaturen im Maximum des Effektes liegt, für niedere Temperaturen noch auf dem ansteigenden Teil der Kurve befinden, und die Temperaturkurve hat eine kleine Neigung. Diejenige Kurve, deren Konzentration im Maximum des Effektes für tiefe Temperaturen liegt, wird also die größte Neigung haben, und für noch höhere Konzentrationen, wenn alle Maxima bereits vorbei sind, verlaufen die Kurven wieder flacher. Für die einzelnen Substanzen wird diese Neigungsänderung verschiedene Werte annehmen, je nach der Schärfe der Maxima in den Konzentrationskurven und der Größe des Temperaturkoeffizienten für die Beweglichkeit.

Die dritte Meßreihe erstreckte sich auf $Ca_2Fe(CN)_6$. Ferro- und Ferrizyanide sind von fast allen Autoren untersucht worden, da dort die großen Effekte relativ kleine Meßfehler ergeben (2, 4, 5, 8, 10). Es ist nirgends gute Übereinstimmung mit der Theorie gefunden worden (s. bes. 8 und 10). Auch hier ergaben die bei 22° C gemessenen Effekte wesentlich kleinere Werte, als nach der Theorie erwartet wurde. Tabelle IV möge dies zeigen. Das Salz war doppelt gereinigt von der Fa. Riedel-de Haen, Hannover, geliefert, und es ist kaum anzunehmen, daß diese Unstimmigkeit auf Unsauberkeit der Substanz zurückzuführen ist. Schon Neese vermutete, daß es sich um chemische Umwandlungen handelt, und daß das in der Tat der Fall ist, ist aus Fig. 10 deutlich zu erkennen. Es sind dort für die Konzentration 0,00075 Mol/Liter die gemessenen Dispersionseffekte für die höheren Temperaturen als Kreuze eingezeichnet; mit zunehmender Temperatur vergrößert sich die Differenz zwischen dem gemessenen und dem theoretischen Wert.

Tabelle IV.

$\gamma \cdot 10^4$	Theoretisch	Experimentell
4	5,82	5,4
6	5,91	5,5
10	5,65	

An der Lösung selbst kann man schon äußerlich beobachten, daß bei Temperaturerhöhung ebenso wie auch nur durch längere Einwirkung von Licht eine intensiv gelblichgrüne Färbung

auftritt; außerdem wird bei höheren Temperaturen ein immer stärkerer *HCN*-Geruch wahrnehmbar. Man kann also wohl mit Sicherheit sagen, daß sich bereits bei Zimmertemperatur ein Teil der Lösung umgesetzt hat, und diese

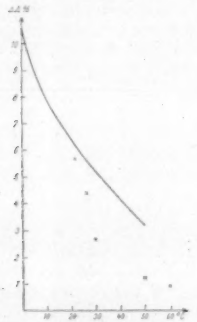

Fig. 10. Temperaturabhängigkeit des Dispersionseffektes an $Ca_2Fe(CN)_6$ für die Konzentration 0,00075 Mol/Liter.

Umwandlungen werden bei höheren Temperaturen beträchtlich anwachsen. Es werden sich aber kaum genauere Angaben über die Art des Zerfalls und eventuelle Neubildungen machen lassen. Sicher ist aber wohl, daß an Stelle des vierwertigen $Fe(CN)_6$ Ionen von höchstens geringerer Wertigkeit entstehen werden, und hierdurch kann man ganz allgemein die Verkleinerung der Effekte deuten, denn die durch das elektrische Feld erzeugte Ionengeschwindigkeit

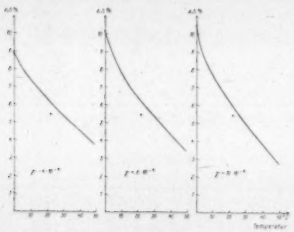

Fig. 11. Temperaturabhängigkeit des Dispersionseffektes für $Ca_2Fe(CN)_6$, an drei Konzentrationen; γ in Mol/Liter.

wird für kleinere Wertigkeiten herabgesetzt, also auch die Dissymmetrie der Ionenwolke und damit die Relaxationszeit und der Betrag der Reibungsverminderung im hochfrequenten Wechselfeld. Gleichzeitig bedeutet aber ein Zerfall auch eine Vermehrung der Konzentration, so daß die Relaxationszeit auch hierdurch verkleinert wird und die Größe der Dispersionseffekte herabsetzt, ganz im Sinne der experimentellen Ergebnisse.

Aus diesem Grunde wurde für diesen Elektrolyten der Dispersionseffekt nur bei der Temperatur von 0° C für drei Konzentrationen genauer untersucht. Die Ergebnisse sind in Fig. 11 zugleich mit den Werten für 22° C eingezeichnet; man sieht, daß dort dann eine gute Übereinstimmung mit der Theorie gefunden wurde.

6. Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Erscheinung der Dispersion der Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen bei verschiedenen Temperaturen einer experimentellen Prüfung unterzogen. Die Untersuchung wurde bei einer Wellenlänge von 8 m ausgeführt; die Schwingungsenergie wurde von einem turmalingesteuerten Gegentaktsender geliefert. Zur Hochfrequenzmessung wurde eine Resonanzmethode verwendet, und der Unterschied zweier hochfrequent gleichleitender Lösungen wurde niederfrequent in einer Wheatstoneschen Brückenanordnung von etwa 1000 Hertz festgestellt; der Fehler für eine einzelne Messung konnte dabei unter 2 Promille gehalten werden. Die Messungen wurden für die Salze $MgSO_4$, $La_2(SO_4)_3$ und $Ca_2Fe(CN)_6$ ausgeführt und erstreckten sich auf einen Temperaturbereich von 0 bis 50° C. In diesem Intervall konnten schon große Unterschiede in den Dispersionseffekten gefunden werden; die auf Grund der Formeln von Debye und Falkenhagen errechneten Werte ergaben für $MgSO_4$ einen Abfall von 3,7 Proz. auf 1,2 Proz. im Maximum der Konzentrationsabhängigkeit; für die beiden anderen Salze war die Differenz wegen der höheren Wertigkeit sehr viel größer; $La_2(SO_4)_3$ zeigte eine Abnahme von 6,2 Proz. auf 1,3 Proz. und $Ca_2Fe(CN)_6$ von 10,8 Proz. auf 2,8 Proz. Die Experimente waren innerhalb der Meßgenauigkeit für $MgSO_4$ und $La_2(SO_4)_3$ in quantitativer Übereinstimmung mit den theoretischen Berechnungen; eine kleine systematische Abweichung für die Konzentrationsabhängigkeit des Effektes mußte auch hier, aber in Übereinstimmung mit anderen Autoren, festgestellt werden. Für $Ca_2Fe(CN)_6$ ergaben nur die Messungen bei 0° C der Theorie entsprechende experimentelle Resultate; die Diskrepanzen, die sich bei Messungen mit höheren Temperaturen ergaben, konnten aber durch chemische Umwandlungen erklärt werden.

Am Schluß der Arbeit sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. Debye, für die Anregung zu dieser Untersuchung und sein stetes förderndes Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Ebenso danke ich Herrn Dr. H. Sack für die stets erteilten wertvollen Ratschläge, durch welche er die Arbeit förderte.

Literaturverzeichnis.

1) P. Debye und H. Falkenhagen, Physik. Zeitschr. **24**, 121 und 401, 1928; vgl. auch: H. Falkenhagen, Elektrolyte.
2) M. Wien, Physik. Zeitschr. **31**, 793, 1930; Ann. Phys. (5) **11**, 429, 1931.
3) A. Deubner, Physik. Zeitschr. **33**, 223, 1932.
4) H. Sack, Physik. Zeitschr. **29**, 627, 1928. B. Brendel, O. Mittelstädt und H. Sack, Physik. Zeitschr. **30**, 576, 1929. B. Brendel, Physik. Zeitschr. **32**, 327, 1931.
5) H. Gärtner, Physik. Zeitschr. **32**, 919, 1931.
6) M. E. Spaght, Physik. Zeitschr. **33**, 534, 1932.
7) A. Deubner, Physik. Zeitschr. **30**, 946, 1929. Ann. Phys. (5) **5**, 305, 1930.
8) O. Neese, Ann. Phys. (5) **8**, 929, 1931.
9) H. Zahn, Zeitschr. f. Phys. **51**, 350, 1928.
10) H. Rieckhoff, Ann. Phys. (5) **2**, 577, 1929.
11) S. Mizushima und H. Sack, Physik. Zeitschr. **31**, 811, 1930.
12) H. Straubel, Physik. Zeitschr. **32**, 937, 1931.

(Eingegangen 24. Juli 1933.)

Elektronenmikroskopische Abbildung durch Sekundärelektronen.

Von M. Knoll und G. Lubszynski.

Alle bisher bekanntgewordenen experimentellen Untersuchungen über geometrische Elektronenoptik[1]) sind mit den unmittelbar von der Kathode stammenden Elektronen (Primärelektronen) durchgeführt. Mit Rücksicht auf genauere Untersuchung des Vorganges der Emission von Sekundärelektronen schien es von Interesse, festzustellen, ob sich auch die von den Primärelektronen beim Auftreffen auf feste Oberflächen losgelösten Sekundärelektronen in einer Bildebene vereinigen und von dem durch die Primärelektronen erzeugten Bilde trennen lassen.

1) Vergl. z. B.: Busch, Ann. d. Phys. **81**, 974, 1926, Archiv f. Elektr. **18**, 583, 1927. — Knoll und Ruska, Ann. d. Phys. **12**, 607, 1932. — Brüche, Zeitschr. f. Phys. **78**, 32, 1932. — Knoll und Ruska, Zeitschr. f. Phys. **78**, 322, 1932. — Knoll, Houtermans und Schulze, Zeitschr. f. Phys. **78**, 340, 1932. — Johannson und Scherzer, Zeitschr. f. Phys. **80**, 183, 1932.

Versuchsanordnung.

Die benutzte Versuchsanordnung ist in Fig. 1 dargestellt. In einem zylinderförmigen Glasrohr R von 50 mm Durchmesser ist eine ringförmige elektrische Elektronenlinse von weiter Öffnung eingebaut, die aus den zylinderförmigen, mit Flanschen versehenen Röhren A_1, A_2 und A_3 besteht[1]). Durch die kugelförmigen Äquipotentialflächen, welche zwischen diesen Elektroden

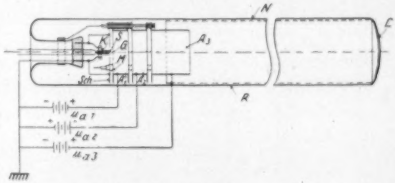

Fig. 1. Versuchsaufbau.

entstehen, wird eine elektronenoptische Abbildung der zu untersuchenden Emissionsfläche auf dem Schirm hervorgerufen. Zur Erzeugung der Primärelektronen diente die indirekt geheizte Kathode K, deren Stirnfläche S kreisförmig war. Sie war von einem Schutzring Sch aus Molybdänblech umgeben.

Gegenüber der Kathode war im Abstand von 3 mm die Anode A_1 mit dem Gitter G als Sekundäremissionsquelle angeordnet. Dieses Gitter war über die runde Öffnung einer Molybdänscheibe M geschweißt, die den Abschluß von A_1 gegen die Kathode bildete. Der Durchmesser der Gitterdrähte war 0,035 mm, die Maschenweite 0,7 mm.

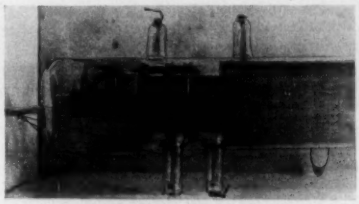

Fig. 2. Ansicht des Versuchsrohres.

Die Elektroden A_1, A_2 und A_3 waren auf Kupferbolzen aufgereiht, mit übergeschobenen Distanzrohren aus Aluminiumoxyd auf genauen Abstand gebracht und gleichzeitig isoliert. Die Länge der Elektrode A_1 betrug 15 mm, der Elektrode A_2

1) Über diese neue (von Knoll angegebene) Linsenform und ihre Anwendung bei Kathodenstrahlröhren wird an anderer Stelle ausführlich berichtet.

10 mm und der Elektrode A_3 40 mm, die lichte Weite der 3 Elektroden 40 mm. Mit den Elektroden war zur Verhinderung elektrostatischer Aufladungen der Glaswand ein zylinderförmiges Netz N verbunden, welches bis zum Leuchtschirm L reichte. Der Abstand Kathode–Leuchtschirm war 38 cm, die Abstände zwischen A_1, A_2 und A_3 je 3 mm. Eine Ansicht vom vorderen Teil des Versuchsrohres zeigt Fig. 2.

Ergebnisse.

Es wurde zunächst mit der elektrischen Linse eine normale elektronenoptische Abbildung des Gitters durch die Primärelektronen erzeugt. Diese

Fig. 3. Schwarze Abbildung des Gitters durch Primärelektronen. $u_{a1} = +5$ Volt, $u_{a2} = -300$ Volt, $u_{a3} = +4000$ Volt.

ergab in bekannter Weise eine scharfe Abbildung des Gitters schwarz auf hellem Untergrund (vgl. Fig. 3) bei Spannungen der Elektrode A_1 bis zu mehreren hundert Volt. Eine Abbildung der aus dem Gitter austretenden Sekundärelektronen, wobei sich das Gitter als Selbstleuchter auf dunklem Grund hätte zeigen müssen, konnte bei diesen Spannungen nicht erhalten werden. Die Ursache hierfür wurde darin vermutet, daß die Feldstärke zwischen Kathode und Gitter noch zu hoch war, so daß die emittierenden Sekundärelektronen wieder auf das Gitter zurückgetrieben wurden und nicht zum Leuchtschirm gelangen konnten. Deshalb wurde versucht, mit einer kleinen Spannung Kathode–Gitter eine Abbildung zu erhalten. Tatsächlich gelang es, bei Anwendung von Gitterspannungen von der Größenordnung weniger Volt eine Elektronenemission des Gitters sichtbar zu machen.

In der durchgeführten Versuchsreihe wurde die Gitterspannung u_{a1} auf $+5$ Volt und die Spannung der 3. Elektrode u_{a3} auf $+4000$ Volt konstant gehalten. Durch Veränderung der Linsenspannung u_{a2} zwischen -450 und -225 Volt ergaben sich dann auf dem Leuchtschirm die Bilder der Fig. 3–5. Die Veränderung der Linsenspannung erfolgte dabei im Sinne einer Verlängerung der Brennweite, so daß sich die abgebildete Gegenstandsebene allmählich von der Linse durch das Gitter hindurch auf die Kathode zu bewegte.

Auf dem Schirm erschien zunächst die bekannte schwarze Abbildung des Gitters (Fig. 3). Bei weiterer Verlängerung der Brennweite wurden die Linien des schwarzen Gitters immer dünner

Fig. 4. Übergang vom schwarzen zum weißen Bild. $u_{a1} = +5$ Volt, $u_{a2} = -280$ Volt, $u_{a3} = +4000$ Volt.

und verschwanden schließlich fast völlig auf dem hellen Hintergrund. Gleichzeitig begannen, und zwar offenbar zuerst an den leicht durchgebogenen Stellen des Gitters, die Drähte heller als der Untergrund zu erscheinen (Fig. 4). Erniedrigte man die Linsenspannung noch weiter, rückte also die Gegenstandsebene noch näher zur Kathode, so erschien das Gitter hell leuchtend auf dem nach wie vor mäßig erhellten Untergrund (Fig. 5).

Fig. 5. Helle Abbildung des Gitters durch Sekundärelektronen. $u_{a1} = +5$ Volt, $u_{a2} = -225$ Volt. $u_{a3} = +4000$ Volt.

Der Abbildungsmaßstab (Vergrößerung 5 : 1) blieb dabei innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit erhalten.

Es ist anzunehmen, daß das selbstleuchtende Gitterbild von Sekundärelektronen herrührt, welche durch Primärelektronen auf der der Kathode zugekehrten Seite des Gitters erzeugt werden. Man könnte auch der Meinung sein, daß

diese bisher unseres Wissens noch nicht beobachtete Erscheinung von Primärelektronen stammt, die durch den Feldverlauf in der Umgebung der Gitterdrähte konzentriert werden. Dann müßte aber das Bild einer Gegenstandsebene zugehören, die von der Kathode aus hinter derjenigen Gitterebene liegt, die dem schwarzen Gitterbild (Fig. 3) entspricht. Daß dies nicht der Fall ist, wurde außer durch den Gang der Linsenspannung noch durch Beobachtung des Stromes einer übergeschobenen magnetischen Linse bestätigt[1]).

Tatsächlich konnte aber auch eine derartige elektronenoptische Wirkung des Feldes der Gitterdrähte beobachtet werden. Rückt man nämlich mit der Gegenstandsebene durch das Gitter hindurch auf die Linse zu, so erscheinen die schwarzen Gitterdrähte zunächst in der Mitte der Maschen stark verdickt (Fig. 6). Diese Verdickung nimmt bei weiterer Verschiebung der Gegenstandsebene zu, bis schließlich ein Querschnitt erreicht wird, bei dem die durch jede Masche fliegenden Elektronen in einzelne schmale Strahlbündel konzentriert sind, die auf dem Leuchtschirm als einzelne nahezu runde Brennflecke erscheinen (Fig. 7).

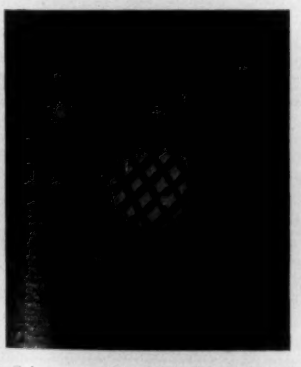

Fig. 6. Schwarzes Gitterbild. Gitterdrähte in der Maschenmitte verdickt. $u_{a1} = +5$ Volt, $u_{a2} = -450$ Volt, $u_{a3} = +4000$ Volt.

Durch diese Beobachtung wird klar, daß man jede Gittermasche ähnlich wie eine runde Öffnung in einer Scheibe als selbständige kleine Elektronenlinse mit einer bestimmten Brennweite auffassen kann. Sind die Gitteröffnungen untereinander gleich, so müssen auch die zugehörigen Elektronenbrennpunkte in einer Ebene liegen.

[1]) Bekanntlich nimmt die Brennweite der magnetischen Linse mit steigendem Strom ab.

Daß das selbstleuchtende Gitterbild (Fig. 5) nicht etwa durch thermische Emission entstanden sein kann, geht daraus hervor, daß durch geringe Veränderung der Linsenspannungen von demselben Gitter ein weißes oder ein schwarzes Bild erzeugt werden kann. Thermoelektronen würden nicht nur auf der der Kathode

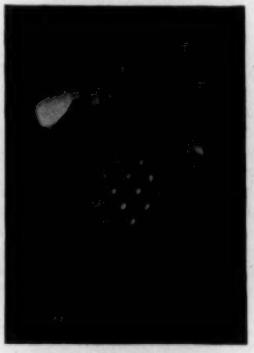

Fig. 7. Elektronenoptische Linsenwirkung der einzelnen Gittermaschen, Elektronen eng gebündelt. $u_{a1} = +2$ Volt, $u_{a2} = -500$ Volt, $u_{a3} = +4000$ Volt.

zugewandten, sondern auch auf der von ihr abgewandten Seite austreten[1]). Im Fall der thermischen Emission dürfte also nur ein weißes Gitterbild auf dem Leuchtschirm zu beobachten sein; dies konnte auch experimentell durch Abbildung einzelner stromgeheizter, nahe der Gitterebene angebrachter Drähte bestätigt werden.

[1]) Es wäre allerdings denkbar, daß von der naheliegenden Kathode verdampftes Barium sich nur auf der der Kathode zugewandten Gitterseite niedergeschlagen hätte, während die von der Kathode abgewandte Gitterseite von diesem Beschlag frei bleibt. Dann würde bei schwacher Aufheizung des Gitters durch die Wärmestrahlung der Kathode die der Kathode zugewandte Gitterseite wegen ihrer geringen Austrittsarbeit schon Elektronen emittieren, während auf der anderen Seite des Gitters die Temperatur zur Elektronenemission noch nicht ausreicht. Der beobachtete Effekt würde dann als kombinierte Wirkung von thermischer Emission und Sekundäremission zu deuten sein. Wenn diese Annahme zutrifft, so müßte das weiße Netzbild auch dann noch zu beobachten sein, wenn das Gitter G direkt mit der Kathode verbunden wird. Tatsächlich verschwindet aber in diesem Fall das weiße Netzbild völlig und ist auch durch Verändern von u_{a2} nicht wieder zu erhalten. Der Effekt der thermischen Emission muß also bei der Versuchsanordnung als vernachlässigbar klein angesehen werden.

Anwendungen.

Die beschriebene Methode erlaubt, in einfacher Weise die Sekundäremission verschiedener Metalle und ihre Verteilung über deren Oberfläche unabhängig vom Primärelektronenstrom zu messen. So konnte z. B. von einem zur Unterdrückung der Sekundäremission zur Hälfte mit Zirkonmetall überzogenen Gitter ein gleichzeitig auf der einen Hälfte schwarzes, auf der anderen Hälfte weißes Elektronenbild erhalten werden. Für elektrische Vergleichsmessungen ist es zweckmäßig, einen Faradaykäfig als Auffänger für einzelne Bezirke des Elektronenbildes in der Bildebene verschiebbar anzuordnen. In dieser Form ist eine Reihe quantitativer Untersuchungen über Betrag und Veränderung der Sekundäremission von Metallen und Isolatoren im Vakuum durchführbar.

Die Arbeit wurde im Röhrenlaboratorium der Firma Telefunken durchgeführt. Für freundliche Unterstützung danken wir Herrn Prof. Dr. Schröter, für vielfache experimentelle Hilfe Herrn cand. phys. Kurt Diels und Herrn cand. phys. Joachim Schloemilch.

Zusammenfassung.

Durch elektronenmikroskopische Abbildung, die mit einer neuen Form der elektrischen Elektronenlinse von großer Öffnungsweite erhalten wurde, ist es möglich, ein von den Primärelektronen ungestörtes Bild der Sekundärelektronenemission eines Metallnetzes auf einem Leuchtschirm hervorzurufen. Das bei Abbildung durch Primärelektronen schwarze Netz erschien bei der Abbildung durch Sekundärelektronen als Selbstleuchter hell auf dunklerem Untergrund. Aus dem Gang der Linsenspannung folgt, daß die Gegenstandsebene dieser Abbildung auf der Kathode zugekehrten Seite des Netzes liegt. Eine Beobachtung der dem Leuchtschirm zugekehrten Gegenstandsebene des Netzes zeigt, daß dort die Elektronen infolge des Anodendurchgriffs zu einzelnen kleinen Strahlbündeln konzentriert sind, wobei jede Netzmasche als kissenförmige kleine Elektronenlinse mit einer bestimmten Brennweite aufzufassen ist. Mit der beschriebenen Versuchsmethode ist eine Reihe quantitativer Messungen über Sekundäremission von Metallen und Isolatoren durchführbar.

(Eingegangen den 3. Juli 1933.)

Über die Dielektrizitätskonstante von Volkenroda.

Von Heinrich Löwy.

In einer vorläufigen Mitteilung[1]) über meine elektrodynamischen Erdölstudien in Kalibergwerken habe ich über eine sehr merkwürdige Beobachtung berichtet, die — wie ich am zitierten Ort hervorgehoben habe — nur durch das Vorhandensein von bituminöser Substanz bedingt sein kann. In zwei Bergwerken, die ich im folgenden das „Bergwerk X_1" und das „Bergwerk X_2" nenne, habe ich beobachtet, daß der räumliche Mittelwert der Dielektrizitätskonstante mit zunehmender Antennenlänge, d. h. mit zunehmendem Volumen des untersuchten Gesteins abnimmt und schließlich unter den Normalwert für Salzgestein sinkt. Das ist deshalb sehr auffallend, weil die Dielektrizitätskonstante von Salzgestein kleiner ist als die aller anderen Gesteine[2]). In einem Salzbergwerk hätte man daher zu erwarten, daß die Dielektrizitätskonstante gleich dem Minimalwert $\varepsilon = 4$ für Salzgestein ist, keinesfalls aber abnimmt, wenn man durch Verlängerung der Antenne immer weitere Schichten des umgebenden Gesteins mit der Messung erfaßt.

Daß der unternormale Wert der Dielektrizitätskonstante nicht etwa durch Oberschwingungen vorgetäuscht wird, wurde in jedem einzelnen Fall besonders festgestellt. Es wurde die Wellenlänge des Zwischenkreises (des Röhrensenders) auf das Drei- und Fünffache ihres Resonanzwertes gesteigert, ohne daß ein weiteres Maximum des Antennenstroms auftrat. Der Zwischenkreis selbst war mit zwei verschiedenen (im Telefunken-Laboratorium in Gebrauch befindlichen) Wellenmessern geeicht worden.

Eine einfache Überlegung zeigt, daß jenes Meßresultat auch nicht durch Fehlerquellen bedingt sein kann, die in der Bergwerksstrecke ihren Sitz haben. Alles dort vorhandene Material (Kabel, Lutten u. dgl. und die ganze Seilbahn) bewirkt eine Vergrößerung der Dielektrizitätskonstante. Das gleiche gilt von der Bodenfeuchtigkeit und Laugenansammlungen. Das einzige Material innerhalb der Strecke, das die Dielektrizitätskonstante verkleinert, ist der Luftraum der Strecke. Diese Einwirkung ist in erster Annäherung der Größe h/l proportional, d. h. sie ist um so größer, je kleiner die Antennenlänge l bei konstanter Höhe h der Strecke ist.

1) H. Löwy, Über den elektrischen Nachweis von Erdöl, Kali 1932, S. 174.

2) H. Löwy, Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit der Gesteine, Ann. d. Phys. **36**, 425, 1911. Vgl. hierzu ferner den Artikel von H. Reich im Handbuch der Experimentalphysik **25**, Teil 3, 4², 1930.

Tatsächlich habe ich aber das Gegenteil beobachtet: die Dielektrizitätskonstante sinkt bei Verlängerung der Antenne immer tiefer unter ihren Normalwert für Salzgestein.

Tabelle I.

Eigenwellenlängen (in m) in den Bergwerken X_1 und X_2.

Antennenlängen in m	λ_0	Bergwerk X_1		X_2
		Nr. 284	Nr. 288	Nr. 61
2 × 25	200	410	425	—
2 × 50	400	670	675	450
2 × 75	600	800	—	640
2 × 100	800	970	940	740
2 × 125	1000	1127	1085	830
2 × 150	1200	1300	1225	940
2 × 175	1400	1482	1400	1055
2 × 200	1600	1650	1540	1190
2 × 225	1800	1830	1635	1310
2 × 250	2000	2030	1875	1437
2 × 275	2200	2205	2030	1537
2 × 300	2400	2375	—	1650
2 × 325	2600	—	—	1770
2 × 350	2800	—	—	1895
2 × 375	3000	—	—	2020

Tabelle I enthält die Meßergebnisse in den zwei Bergwerken X_1 und X_2. In Spalte 1 ist die Länge der symmetrischen Linearantenne, in Spalte 2 der Normalwert λ_0 der Eigenwellenlänge angegeben, der für den Fall berechnet ist, daß in der Antenne keine Spule eingeschaltet ist und daß das umgebende Medium Salz der Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 4$ ist ($\lambda_0 = 4\,l\,\sqrt{\varepsilon} = 8l$). Im Bergwerk X_1 habe ich insgesamt 288 Orte, im Bergwerk X_2 insgesamt 61 Orte untersucht. Dielektrizitätskonstanten < 4 habe ich an den Nr. 284 und Nr. 288 bezeichneten Orten in X_1 und an Ort Nr. 61 in X_2 festgestellt. Die Spalten 3, 4, 5 enthalten die an jenen Orten gemessenen Werte der Eigenwellenlänge λ. Diese sind bekanntlich der Quadratwurzel aus der Dielektrizitätskonstanten proportional ($\lambda \sim \sqrt{\varepsilon}$).

Man bemerkt, daß an Ort Nr. 284 die Eigenwellenlängen bis zu Prospektionstiefen, die von der 2 × 275 m-Antenne erfaßt werden, ein durchaus normales Verhalten zeigen, d. h. größer sind als die Normalwerte λ_0. Erst an der 2 × 300 m langen Antenne tritt etwas Abnormales in Erscheinung: ein Wert $\lambda = 2375$ m, der kleiner ist als der Normalwert $\lambda_0 = 2400$ m. Wesentlich deutlicher ist die Erscheinung an Ort Nr. 288 desselben Bergwerks ausgeprägt. Hier ist schon für die Antenne 2 × 175: $\lambda = \lambda_0$, für alle längeren Antennen: $\lambda < \lambda_0$. Ich schließe hieraus, daß man an Ort Nr. 288 den Ölschichten näher ist als an Ort Nr. 284. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem Umstand, daß Ort Nr. 288 in unmittelbarer Nähe, aber in einer tieferen Sohle als Ort Nr. 284 liegt. — Im Bergwerk X_2 beginnt der abnorme Meßverlauf ab 2 × 100 m.

Meine Behauptung, daß diese Beobachtungen nur durch das Vorhandensein von bituminöser Substanz bedingt sein können, erhält durch Versuche, die ich kürzlich in dem Kalibergwerk Volkenroda gemacht habe, eine gewichtige Stütze. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß jener abnorme Meßbefund der normale Meßbefund in Volkenroda ist. Das in Thüringen gelegene Werk Volkenroda ist bekanntlich das einzige Erdöl produzierende Kalibergwerk der Erde. Das Erdöl wird aus den etwa 50 m unter dem Grubenbau liegenden Dolomitschichten gewonnen. Tabelle II enthält die Meßergebnisse von Volkenroda für 3 als Nr. 9, Nr. 19, Nr. 3 bezeichnete Orte. Die Messungen wurden

Tabelle II.

Eigenwellenlängen λ_1 und λ_2 in Volkenroda.

Antenne in m	Eigenwellenlänge λ_1			Eigenwellenlänge λ_2		
	Nr. 9	Nr. 19	Nr. 3	Nr. 9	Nr. 19	Nr. 3
2 × 125	695	660	660	880	850	850
2 × 150	820	780	780	1000	975	970
2 × 175	940	910	920	1110	1080	1090
2 × 200	1045	1005	1055	1220	1185	—
2 × 225	1170	1115	—	1340	1285	—
2 × 250	1270	1220	—	1445	1400	—
2 × 275	1385	1315	—	1557	—	—
2 × 300	—	1425	—	1655	1595	—
2 × 325	1590	—	1600	1765	1695	—

— zwecks Bestimmung der Dielektrizitätskonstante — mit drei verschiedenen Antennenspulen gemacht. In der Tabelle sind die Meßwerte λ_1 bzw. λ_2 für die kleinste bzw. mittlere Spule angegeben. Was in erster Linie auffällt, ist die Tatsache, daß alle Eigenwellenlängen (λ_1 und λ_2) trotz Einschaltung von Spulen durchwegs kleiner sind als die entsprechenden Normalwerte λ_0 für die spulenlose Antenne in reinem Salzmedium (vgl. Tabelle I). Das Wellenlängendefizit bzw. das Defizit der Dielektrizitätskonstante ist also tatsächlich noch größer, und es ist an allen Orten von Volkenroda vorhanden. Zweitens fällt auf, daß die Meßwerte an den verschiedenen (weit auseinander liegenden) Orten nahezu gleich sind. Dies deutet auf große Homogenität des Gesteins. In ölgeologischer Hinsicht interessant ist der Umstand, daß die elektrischen Meßbefunde von der Tektonik unabhängig sind, wie ein Vergleich mit dem von H. Albrecht[1]) mitgeteilten Profil von Volkenroda zeigt. Der Verlauf an den Orten Nr. 19 (Ölstrecke A 18) und

1) H. Albrecht, Das Erdölvorkommen von Volkenroda, Kali, 1. Februar 1932.

Nr. 3 (Hauptmulde) ist für die Antennen 2×125 bis 2×175 m identisch, während für größere Tiefen (2×200 bis 2×325 m Antennenlänge) zwischen der Hauptmulde (Nr. 3) und dem sog. „Entenschnabel" (Nr. 9) die größere Ähnlichkeit besteht. Daß die Mulden und Sättel in Volkenroda ölgeologisch nicht dieselbe Rolle spielen wie etwa in den amerikanischen Ölfeldern, erkennt man besonders deutlich an den Werten des Antennenwiderstandes. Während dieser in anderen Kalibergwerken, wo der Hauptdolomit Lauge führt, zwischen $R = 40$ (an laugefreien) und $R = 250$ Ohm (an laugehaltigen Stellen) variiert[1]), liegt er in Volkenroda in dem engen Intervall $R = 20$ bis $R = 45$ Ohm. Hier ist das Gestein auch in den Mulden rein dielektrisch, also frei von Randwässern. Vom Standpunkt der Antiklinaltheorie hätte man die verschiedenen Sättel und Mulden als Undulationen eines Hauptsattels (der eigentlichen Ölantiklinale) anzusehen und die Randwässer erst in weiterer Ferne zu suchen.

Tabelle III.

Prozentuale Abweichung der Eigenwellenlänge von ihrem Normalwert.

Antenne in m	$100\,\frac{(\lambda_1-\lambda_0)}{\lambda_0}$ Volkenroda			X_2	$100\,\frac{(\lambda_2-\lambda_0)}{\lambda_0}$ Volkenroda			
	Nr. 9	Nr. 19	Nr. 3	Nr. 61	Nr. 9	Nr. 19	Nr. 3	
2×125	−30,5	−34	−34	−17	−12	−15	−15	
2×150	−31,6	−35	−35	−21	−16,7	−18,7	−19,1	
2×175	−32,8	−35	−34	−24,6	−21,4	−22,8	−22,1	
2×200	−34,6	−37	−34,1	−25,6	−23,7	−25,5	—	
2×225	−35	−38	—	−27,2	−25,5	−28,6	—	
2×250	−36,5	−39	—	−28,1	−27,7	−30	—	
2×275	−37	−40,2	—	−30,1	−29,1	—	—	
2×300	—	−40,6	—	−31,2	−31	−33,5	—	
2×325	−38,8	—	−38,4	−31,9	−32,1	−34,8	—	

Alle diese Ergebnisse liest man mit einem Blick aus Tabelle III ab, welche die prozentualen Abweichungen der Eigenwellenlänge λ von ihrem Normalwert λ_0, d. h. die Größen $100\,\frac{(\lambda-\lambda_0)}{\lambda_0}$ enthält. Diese Größen wurden für $\lambda = \lambda_1$ und $\lambda = \lambda_2$ (d. h. für die kleinste und mittlere Antennenspule) berechnet. Man bemerkt:

1. daß alle Meßwerte das negative Vorzeichen tragen; das bedeutet, daß überall in Volkenroda ein Defizit der Dielektrizitätskonstante vorhanden ist;
2. daß die Werte für gleiche Antennenlängen an den verschiedenen Orten wenig verschieden sind; das bedeutet: Homogenität des Gesteins und Unabhängigkeit der Ölhöffigkeit von der Tektonik;
3. daß die Absolutwerte an allen Orten mit zunehmender Antennenlänge zunehmen; das bedeutet: daß das Defizit der Dielektrizitätskonstante durch die weiter entfernten Schichten bedingt ist (und nicht etwa durch den Luftraum der Strecke), und daß — auch in den Mulden — keine Randwässer vorhanden sind. In diesem Falle nämlich müßten die Abweichungen mit wachsender Antennenlänge positive, und zwar wachsende positive Werte annehmen.

Die Abweichungen für $\lambda = \lambda_2$ habe ich berechnet, um den Vergleich mit dem Bergwerk X_2 durchführen zu können, wo ich nur mit einer, und zwar der mittleren Antennenspule gearbeitet habe. Die Werte für den Ort Nr. 61 dieses Bergwerks sind mittels Tabelle I berechnet und in Spalte 5 der Tabelle III eingetragen. Vergleicht man diese Werte mit den rechts befindlichen Werten von Volkenroda, so bemerkt man eine Übereinstimmung, die höchst erstaunlich ist, wenn man bedenkt, daß es sich um zwei verschiedene Bergwerke handelt. Die Werte der Dielektrizitätskonstanten für gleiche Tiefen in Volkenroda und im Bergwerk X_2 stimmen viel genauer überein als die in der Literatur angegebenen, an Gesteinsproben gemessenen Werte, die für Salzmineralien nach H. Reich (l. c. S. 42) zwischen $\varepsilon = 4$ und $\varepsilon = 6$ liegen. Die paradoxe Tatsache, daß Messungen im Bergwerk genauer sind als Laboratoriumsmessungen, erklärt sich durch die hygroskopische Beschaffenheit des Salzes, die an kleinen Gesteinsproben größere Meßfehler bedingt als an der kompakten Gebirgsmasse.

Die Werte der Dielektrizitätskonstante sinken in Volkenroda mit wachsender Prospektionstiefe bis unter den Wert $\varepsilon = 2$. Es ist klar, daß so abnorm niedrige Werte nicht durch räumliche Mittelwertbildung über die Dielektrizitätskonstanten von Luft, Erdöl, Salz und Dolomit erklärt werden können. Zur quantitativen Erklärung ist es nötig, die physikalische Struktur der Ölschichten zu berücksichtigen, wie ich das in einer früheren Arbeit dargelegt habe[1]). Auf diese — auch physikalisch interessante — Frage beabsichtige ich demnächst zurückzukommen.

1) H. Löwy, Kali, l. c.

1) H. Löwy, Über das Grundproblem der angewandten Geophysik und den elektrischen Nachweis von Erdöl, Die Naturwissenschaften 1927, S. 921.

(Eingegangen 4. Juli 1933.)

Über eine Anordnung zur Bestimmung der Farbenempfindlichkeit photographischer Schichten.

Von J. O. Brand.

1. Um die Empfindlichkeit einer Platte für verschiedene Farben zu untersuchen, nimmt man auf ihr ein kontinuierliches Spektrum auf und photometriert dieses durch. So erhält man eine Kurve, deren Abszissen die Wellenlängen, deren Ordinaten die Schwärzungen sind, also die Empfindlichkeitskurve der Platte. Oder man beleuchtet den Spektrographenspalt mit einer längs des Spaltes gesetzmäßig von oben nach unten abnehmenden Intensität: dann kann man direkt, ohne Photometrierung, auf der Platte die Empfindlichkeitskurve als die Verbindungslinie der Schwellenwerte für die einzelnen Wellenlängen erkennen.

Beide Methoden sind lange bekannt und oft angewendet worden[1]). Beide liefern aber stark verzerrte Kurven, weil sich der Intensitätsmaßstab von Blau bis Rot im Verhältnis 1 : 300 bis 1 : 1000 verkleinert. Beim Übergang zu längeren Wellen wird nämlich die auf die Platte treffende Energiedichte immer größer, und zwar aus drei zusammenwirkenden Ursachen: Erstens strahlt die für solche Versuche wohl ausnahmslos benutzte Halbwattlampe – annähernd – wie ein schwarzer Körper von 2400° K, das bedeutet, daß die ausgestrahlte Energie von Violett ($\lambda = 4000$ Å) bis Rot ($\lambda = 7000$ Å) im Verhältnis 1 : 37 größer wird und erst bei $\lambda = 1{,}24\ \mu$ ein Maximum erreicht. Zweitens schrumpft die Dispersion – bei einem prismatischen Spektrum – nach dem roten Ende hin immer mehr zusammen, und drittens nimmt die Lichtabsorption des Spektrographen (besonders des Prismas) von Rot nach Violett zu. So kommt es, daß bei den oben erwähnten Aufnahmen das Maximum der Empfindlichkeitskurve bei orthochromatischen Platten im Gelb-Grün, bei panchromatischen im Orange liegt.

Es war deshalb ein wesentlicher Fortschritt, als Schmieschek[2]) mit seinem „Energienivellierer" Spektren erzeugte, bei denen auf jeden Millimeter der Platte die gleiche Energie ΔE traf. Er ließ dicht vor der Platte einen in Fig. 1 nochmals abgebildeten Sektor rotieren, dessen Ausschnitt unter den folgenden beiden Annahmen berechnet war:

1. die verwendete Wolframlampe strahlt wie ein schwarzer Strahler von 2400° K;
2. die verwendete Gitterkopie gibt im langwelligen Teil relativ zu wenig Licht.

(Daß Gitter verschiedene Wellenlängen mit verschiedenen Intensitäten abbeugen, ist schon lange bekannt.) Das Verhältnis der auffallenden

Fig. 1. Sektor von Schmieschek.

zu der abgebeugten Lichtintensität wurde als Funktion der Wellenlänge (von 4000–8000 Å) durch eine besondere, erst kürzlich publizierte Versuchsanordnung[1]) auf visuellem Wege bestimmt. Daraus ergab sich die Vergrößerung des Sektorausschnittes bei den langen Wellenlängen nahe der Peripherie.

2. Ich habe – einer Anregung von Herrn Prof. v. Angerer folgend – versucht, den Apparat von Schmieschek nach zwei Seiten hin zu verbessern: Um von allen Annahmen über die Strahlung der Lampe und die selektiven Eigenschaften des benutzten Prismenspektrographen unabhängig zu sein, wurde die Energieverteilung des Spektrums mit einem Thermoelement ausgemessen. Zweitens wurde die nivellierende Lichtschwächung nicht mittels des rotierenden Sektors vorgenommen, der mit seinem Motor immer eine Komplikation eines Spektrographen darstellt und auch wegen des Intermittenzeffektes vielleicht nicht ganz einwandfrei ist, sondern durch Absorption, durch Vorschaltung einer graugetönten Schicht dicht vor der photographischen Platte.

3. Die Energieverteilung im Glühlampenspektrum. Zur Ausmessung des Spektrums wurden empfindliche Vakuumthermoelemente nach dem von Burger und Cittert[2]) angegebenen Verfahren hergestellt: Man geht von einem 1 mm breiten, 10 mm langen, möglichst dünnen Glimmerstreifchen aus, auf dessen einer Hälfte im Hochvakuum eine etwa 0,5 μ dicke Schicht Wismut aufgedampft wird. Dann deckt man diese Hälfte ab und dampft auf die

1) Vgl. z. B.: E. v. Angerer, Wissenschaftliche Photographie, Leipzig 1931; A. v. Hübl, Die orthochromatische Photographie, Halle 1920.

2) U. Schmieschek, Photogr. Ind. **26**, 1086, 1928. Siehe auch: L. Kutzleb, Kinotechnik **10**, 587, 1928; U. Schmieschek, Jahrbuch der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt (DVL.) 1929, S. 110; U. Schmieschek, DVL-Jahrbuch 1930, S. 509 u. 516.

1) W. Dziobek und U. Schmieschek, Zeitschr. f. techn. Phys. **13**, 122, 1932.

2) H. C. Burger und P. H. van Cittert, Zeitschr. f. Phys. **66**, 210, 1930.

andere, zuerst frei gebliebene, Antimon auf, das etwa 1 mm über die Wismutschicht greift. Zuletzt wird diese Verbindungsstelle dadurch geschwärzt, daß man Antimon in einem mäßigen Vakuum von etwa 1 mm *Hg*-Druck aufdampft. Die Streifchen wurden, an Platindrähte gelötet, in Gefäße eingeschmolzen, die ähnlich wie kleine Glühlampen aussahen, und diese dann möglichst hoch evakuiert. In Verbindung mit einem Drehspulengalvanometer von Siemens & Halske gab ein derartiges Element bei Bestrahlung mit einer Hefnerlampe in 1 m Abstand (ohne Konzentration der Strahlung, „Lötstelle" 1 mm²) einen Ausschlag von 15,5 Skalenteilen, entsprechend $0{,}0345 \frac{\text{Coulomb}}{\text{cal.}}$.

Der Spektrograph war ein älteres, lichtstarkes Instrument von Steinheil. Dispersion: bei 5000 Å: 1 mm = 64 Å, bei 6000 Å: 1 mm = 138 Å, bei 7000 Å: 1 mm = 250 Å. Das Thermoelement konnte, auf dem Schlitten einer guten Schraubenspindel montiert, in der Fokalebene verschoben und die Einstellung am Platz des Beobachters an einem Zählwerk abgelesen werden. Eichung mit *Hg*- und *He*-Linien, teils galvanometrisch, teils visuell.

Als Lichtquelle diente eine Nitralampe von Osram, 8 Volt, 1,9 Ampere (15 Watt). Drei Lampen dieses Modells zeigten bei den Messungen keine merklichen Abweichungen voneinander. Nach der Vorschrift von Köhler wurde eine von der Lampe beleuchtete Linse auf dem Spektrographenspalt abgebildet. So erhielt man zwar im langwelligen Gebiet (10000–5500 Å) große Galvanometerausschläge, von etwa $\lambda = 5500$ Å ab aber wurden diese zu klein. Zur galvanometrischen Durchmessung des Gebietes von 6500–4300 Å wurde deshalb eine Bogenlampe benützt und deren spektrale Energieverteilung später auf photographisch-photometrischem Wege an die der Glühlampe angeschlossen. Die gesetzmäßige Lichtschwächung geschah dabei mit der von Hirsch und Schön[1]) angegebenen Blende. Im Überlappungsgebiet stimmten die Meßpunkte sehr gut überein. So erhielt ich die Energieverteilungskurve des Glühlampenspektrums Fig. 2. Der steile Abfall für $\lambda > 1\,\mu$ ist natürlich nicht reell, er kommt vielmehr daher, daß der Spektrograph hier vignettiert.

4. Herstellung der Ausgleichsplatte. Wie sich aus der Kurve ablesen läßt, trifft bei $1\,\mu$ 900mal soviel Energie auf 1 mm der Platte als bei 4300 Å. Um diesen Betrag muß also das Spektrum bei $1\,\mu$ geschwächt werden, um energiegleich zu werden.

Gesetzt, wir würden über eine Substanz verfügen, deren Extinktionskoeffizient von der Wellenlänge unabhängig ist, so könnten wir ohne weiteres die „Schwärzung" (als Funktion der Wellenlänge) berechnen, die eine Schicht aus dieser Substanz haben muß, um die Energie überall auf den kleinsten für die vorliegende Aufgabe in Betracht kommenden Wert bei 4300 Å herabzudrücken.

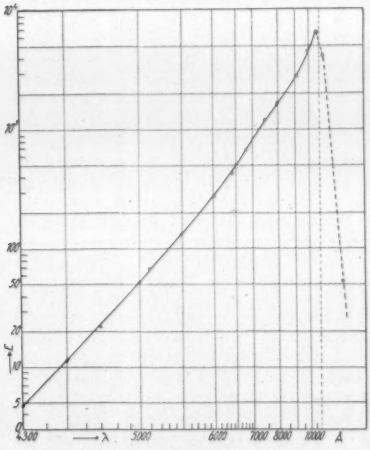

Fig. 2. Energieverteilung des Glühlampenspektrums.

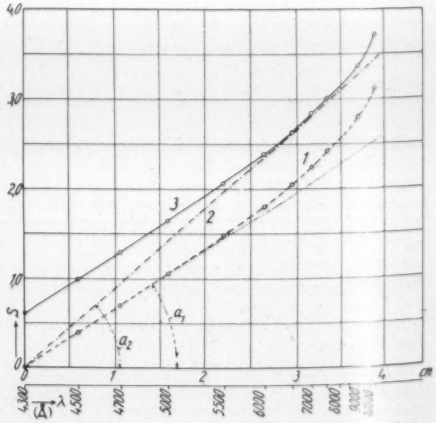

Fig. 3. Schwärzungsverlauf der Ausgleichsplatte.

1) R. von Hirsch u. M. Schön, Zeitschr. f. Astrophys. **1**, 164, 1930.

Sehr weitgehend „neutralgraue" Keile und Filter liefert die Lichtfilterfabrik K. Will-München. Messungen an der später verwendeten Schicht ergaben:

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= 4300\ \text{Å} & S_1 &= 0{,}503 \\ \lambda_2 &= 4700\ \text{Å} & S_2 &= 0{,}494 \\ \lambda_3 &= 5400\ \text{Å} & S_3 &= 0{,}498 \\ \lambda_4 &= 5800\ \text{Å} & S_4 &= 0{,}502 \\ \lambda_5 &= 6300\ \text{Å} & S_5 &= 0{,}491 \end{aligned}$$

Denselben Wert erhielt ich auch bei Versuchen mit weißem Licht. Unter der Annahme, daß die graue Schicht in dem ganzen in Betracht kommenden Wellenlängenbereich (etwa von 4300 bis 10000 Å) denselben Absorptionskoeffizienten besitzt, berechnet sich die in Fig. 3, Kurve 1, dargestellte Schwärzungsverteilung der einzuschaltenden Schicht[1]), die das Spektrum energiegleich macht, und die im folgenden „Ausgleichsplatte" genannt werden soll. Wie die Figur zeigt, ist die Funktion $S = f(\lambda)$ nahezu eine Gerade. Das bedeutet, daß die Ausgleichsplatte angenähert ein Schwärzungskeil ist. Seine Konstante ist

$$c_1 = \operatorname{tg} \alpha_1 = 0{,}680 \left[\frac{\text{Schwärzung}}{\text{cm}}\right].$$

Nur im Rot und Ultrarot ist eine Korrektur des Keils nötig, und zwar Zusatzschwärzungen, die sich etwa durch Auflegen eines entsprechend geschwärzten Films erreichen lassen.

Den Keil fertigte die Lichtfilmfabrik K. Will-München nach meinen Angaben. Die Ausführung war zufriedenstellend, es zeigte sich aber, daß seine Konstante statt 0,680 (c_1)

$$c_2 = \operatorname{tg} \alpha_2 = 0{,}890 \left[\frac{\text{Schwärzung}}{\text{cm}}\right]$$

betrug. Der Anstieg (Kurve 2 in Fig. 3) ist also steiler als erwünscht; die Schwärzungen sind überall bereits zu hoch. Diesem Fehler konnte dadurch begegnet werden, daß sämtliche berechneten Schwärzungswerte der Ausgleichsplatte um einen konstanten Betrag vergrößert wurden (Fig. 3, Kurve 3). Dies ist ohne weiteres zulässig. Als einheitlicher Energiedichtewert des energiegleichen Spektrums ist dann eben nicht der bei 4300 Å ursprünglich gemessene, sondern ein etwas kleinerer Wert maßgebend.

Dem Keil mit $c_2 = 0{,}890$ ist also noch ein die Zusatzschwärzungen tragender Film beizugeben, der im folgenden als „Zusatzfilm" bezeichnet wird und dessen Schwärzungsverteilung in Fig. 4 in vergrößertem Maßstabe dargestellt ist.

[1]) Als Abszisse sind die Zentimeter auf der Platte und die ihnen entsprechenden Wellenlängen eingetragen. (Ebenso in Fig. 4.)

Um den berechneten Schwärzungsverlauf auf dem Film herzustellen, könnte man die Schwärzungskurve des Filmmaterials bestimmen und auf Grund ihrer Kenntnis einen entsprechend ausgeschnittenen rotierenden Sektor konstruieren, hinter dem ein Film der gleichen Sorte belichtet wird. Diese Methode ist aber umständlich, denn, weil nur kleine Schwärzungen in Betracht kommen, müßte man den sehr flach verlaufenden Anfang der Schwärzungskurve (im

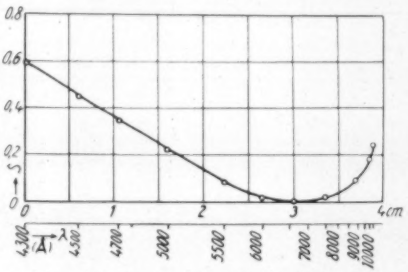

Fig. 4. Schwärzungsverlauf des Zusatzfilms.

Gebiet des Schwellenwertes) untersuchen. Da man einerseits den Schwärzungsverlauf doch nachträglich prüfen muß und da andererseits nur kleine Schwärzungen (maximal 0,6) und Schwärzungsunterschiede benötigt werden, wurde einfach ein Negativ gemalt, indem man auf der glasklaren Gelatineschicht einer unbelichtet fixierten Photoplatte eine Neukoccinlösung (ein wasserlöslicher, roter Farbstoff, der selbst in großer Verdünnung das gewöhnlich photographisch wirksame Licht beträchtlich absorbiert) in bestimmtem Dichteverlauf auftrug. Dieses Negativ diente zur Herstellung des Zusatzfilms durch Kopieren. Die Dichteverteilung dieses Negativs wurde einige Male verändert, bis der darunter kopierte Film den gewünschten Schwärzungsverlauf genügend genau erreichte und als Zusatzfilm verwendet werden konnte. Die Kontrolle erfolgte durch Messung der Schwärzungen mit dem Registrierphotometer. Die Genauigkeit des Herstellungsverfahrens (des Zusatzfilms) ist nicht geringer als die einer anderen Methode; denn sie ist lediglich gegeben durch die Meßgenauigkeit des am Schluß zur Prüfung verwendeten Photometers.

5. Die Ausgleichsplatte wurde mit ihrem Zusatzfilm in eine Spezialkassette in der richtigen Lage eingebaut. Dazu dienten zwei in die Keilsubstanz eingeritzte, klar durchsichtige Striche, von denen der eine der *Hg*-Linie $\lambda = 5461$ Å, der andere der *Na*-Linie $\lambda = 5890$ Å entspricht.

Zur Justierung beleuchtete man den Spektrographenspalt mit einer Quecksilberlampe bzw. mit *Na*-Licht und verschob die Ausgleichsplatte solange, bis durch den eingeritzten Strich die entsprechende Linie sichtbar war. Es würde natürlich die Justierung mit einer einzigen Linie genügen, um die Ausgleichsplatte ein für allemal in die richtige Stellung zu bringen.

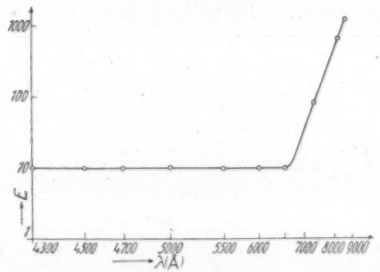

Fig. 5. Verteilung der Energiequellen des verwendeten Spektrums.

Betrachtet man das kontinuierliche Spektrum der Glühlampe durch die Ausgleichsplatte hindurch, so glaubt man darin die *Na*- und die *Hg*-Linie zu sehen, und die Helligkeitsverteilung des Kontinuums entspricht nun qualitativ der von Ives gegebenen Empfindlichkeitskurve des Auges mit seinem starken Maximum bei 5450 Å.

Die Prüfung, inwieweit das Spektrum durch die Anordnung energiegleich gemacht wird, ließ sich nicht, wie ursprünglich beabsichtigt, mit dem Thermoelement ausführen, weil dieses nun nicht mehr in die Einstellebene gebracht werden konnte. Die Messungen wurden deshalb in bekannter Weise photographisch-photometrisch ausgeführt. Sie ergaben eine für den Verwendungszweck vollkommen ausreichende Konstanz der Energiedichte von $\pm$ 5 Proz.

Es war noch zu prüfen, ob nicht „falsches Licht" in das Spektrum kommt, d. h. ob an jeder Stelle des Spektrums wirklich nur Licht von der Wellenlänge anzutreffen ist, die ihm nach der Dispersionskurve zukommt. Wenn beispielsweise in das rote Spektralgebiet auch nur 2 Proz. blaues Licht gestrahlt würde, so würde dieses schon genügen, um Rotempfindlichkeit einer Platte vorzutäuschen. Eine stark überbelichtete Aufnahme mit einer nur blauempfindlichen Platte zeigte aber im roten Teil des Spektrums keine Spur von Schwärzung. So darf angenommen werden, daß bei dem verwendeten Spektrographen die Intensität des Streulichtes genügend klein ist.

Wenn man zu immer längeren Wellen übergeht, muß sich natürlich einmal die spezifische Durchlässigkeit der Schicht vergrößern. Um zu prüfen, wo diese Zunahme beginnt, wurde unter Verwendung der Agfa-Infrarotplatten 730, 810 und 855 die Lichtschwächung durch die Ausgleichsplatte im Spektrographen photographisch-photometrisch verglichen mit der durch Abstandsänderung. Es ergab sich, daß im Ultrarot der wirksame Schwärzungswert der Ausgleichsplatte nur einen gewissen Prozentsatz p der bei weißem Licht gemessenen Schwärzung beträgt, und zwar ist:

λ (Å)	p (Proz.)
7300	68
8100	42
8550	37

Das Ergebnis dieser Messungen, die Energiedichte als Funktion der Wellenlänge, ist in Fig. 5 dargestellt. Man erkennt einerseits die gute Konstanz von $\lambda = 4300$–6500, andererseits den steilen linearen Anstieg im Ultrarot. Dieser wurde vorläufig nicht beseitigt, eine Korrektur dürfte aber keine allzu großen Schwierigkeiten bieten, wenn man diese Wellenlängen durch eine halbdurchsichtige, auf den Ausgleichsfilm aufgedampfte Platin- oder Goldschicht schwächt oder durch das Silber eines Negatives mit seiner relativ groben Körnung.

Der energiegleiche Teil des Spektrums besitzt bei meiner Anordnung — Glühlampe nach S. 678 l. — deren Spannung 8,0 Volt — Mattscheibe — Spaltweite 0,10 mm — Spektrograph nach S. 678 l. — eine Strahlungsdichte von $0{,}06 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec.}}$ Bei einer für die meisten Platten ausreichenden Belichtungszeit von 200 sec trifft also auf 1 mm² der Platte 0,12 erg.

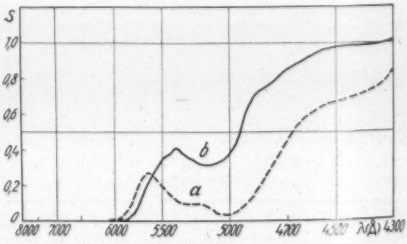

Fig. 6.
a) Perutz Spezial Fliegerfilm (Emuls. Nr. 8648), 3 Minuten belichtet. — b) Agfa Isochromfilm (Emuls. Nr. 391/145), 5 Minuten belichtet.

6. Wird eine photographische Schicht in der beschriebenen Anordnung belichtet, so sind die

jeweils erhaltenen Schwärzungen ein Maß für die den betreffenden Wellenlängen zukommenden Empfindlichkeiten. Man mißt das Spektrogramm mit dem Registrierphotometer durch und erhält damit die spektrale Empfindlichkeitskurve.

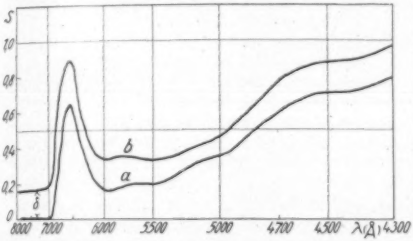

Fig. 7.
a) Kodak Supersensitivfilm (Emuls. Nr. 3G 53408) 3 Minuten belichtet. — b) Agfa Superpanfilm (Emuls. Nr. 392/108) 3 Minuten belichtet.

Mit der Ausgleichsplatte wurde eine Anzahl von modernen Emulsionen geprüft. Einige Empfindlichkeitskurven sind in Fig. 6, 7 und 8 wiedergegeben. Fig. 6 dürfte ohne weitere Erklärung verständlich sein. — In Fig. 7 fällt außer der Ähnlichkeit der beiden Kurven die scheinbare Ultrarotempfindlichkeit des Agfafilms auf. Tatsächlich hat der horizontale Verlauf der Kurve im Ultrarot folgende Ursache: Der Agfafilm trägt auf der Rückseite eine rötliche, der Kodakfilm eine bläuliche Schicht, deren Farbe beim Wässern nicht verschwindet. Diese Färbung wirkt als Zusatzschwärzung. Bei Verwendung

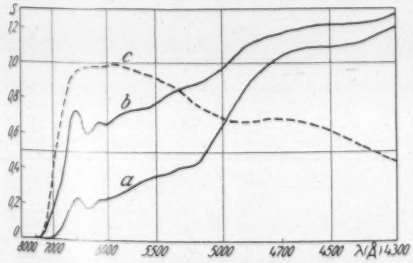

Fig. 8. Ilford panchromatic (Emuls. Nr. 6343 A): a) 3 Minuten, — b) 10 Minuten mit Ausgleichsplatte belichtet; — c) 20 Sekunden ohne Ausgleichsplatte belichtet.

des Registrierphotometers, das mit einer vorwiegend blauempfindlichen Photozelle arbeitet, scheint die blaue Schicht des Kodakfilms (*a*) kaum, die rote des Agfafilms (*b*) dagegen merklich geschwärzt. Um die Farbenempfindlichkeiten beider Emulsionen zu vergleichen, müßte man Kurve *b* um das Stück δ nach unten verschieben.

Fig. 8 endlich gibt die Kurve der Ilford-panchromatic-Platte

a) bei kurzer,
b) bei langer Belichtungszeit und
c) nach Entfernung der Ausgleichsplatte — um die Entzerrung der Kurven durch die beschriebene Anordnung zu zeigen.

Die verzerrte Kurve *c* täuscht also ein Empfindlichkeitsmaximum bei 6000 Å vor. Wie aus Kurve 8a und 8b folgt, geben leider auch die mit ausgeglichener Energie aufgenommenen Kurven noch kein eindeutiges Bild über die Farbenempfindlichkeit einer Platte: Kurve *b* scheint eine höhere Farbenempfindlichkeit anzuzeigen als Kurve *a*, und doch stammen beide von derselben Emulsion. Der Grund für diese scheinbare Änderung der Empfindlichkeitskurve liegt in dem Umbiegen der Schwärzungskurve bei größeren Dichten: Im Blau, wo die Platte stark geschwärzt ist, wird sich die Kurve bei längerer Belichtung nur wenig erheben, dagegen werden Empfindlichkeitsbezirke im Gelb und Grün, die bei kurzer Belichtung nur angedeutet waren, bei langer Belichtung viel kräftiger hervortreten. Anders ausgedrückt: Wenn man — auch unter der Ausgleichsplatte — extrem lange belichten würde, so würde man ein bei allen Wellenlängen einigermaßen gleich stark geschwärztes Spektrogramm erhalten. Deshalb sind die hier erhaltenen Empfindlichkeitskurven nicht quantitativ mit denen von Schmieschek vergleichbar. Für einen allgemeinen Gebrauch der Ausgleichsplatte müßten auch Vorschriften über Belichtungszeit, Entwicklungsart und -dauer angegeben werden.

Über die Gradation, den Kontrastfaktor γ sagen die Kurven nichts aus. Man könnte diese Zahl, die bekanntlich nach dem langwelligen Gebiet hin zuzunehmen pflegt, dadurch erhalten, daß man (wie S. 677 angegeben) einen längs des Spaltes laufenden Keil mit der Anordnung kombiniert.

Nach Beendigung meiner Arbeit hat Picht[1]) einen Spektrosensitographen beschrieben, der von den Askaniawerken gebaut wird und der durch Einschaltung einer Aperturblende ein „intensitätsabgestuftes" Spektrum liefern kann. Erfahrungen mit dem Instrument liegen anscheinend noch nicht vor. Die Energieverteilung

1) Bericht über den VIII. Internationalen Kongreß für wissenschaftliche und angewandte Photographie Dresden 1931; J. A. Barth, Leipzig 1932: Beitrag von J. Picht, S. 143.

des Spektrums muß zunächst mit einem Thermoelement ausgemessen werden, die obere Begrenzung der erwähnten Blende dürfte dann eine Form ähnlich wie Fig. 2 erhalten.

Zusammenfassung. Ein Spektrograph wird mit einer „Ausgleichsplatte" ausgerüstet, mit deren Hilfe man von einer Glühlampe ein Spektrum von überall gleicher Energiedichte erhält. Mit dieser Anordnung werden die spektralen Empfindlichkeitskurven einiger moderner Emulsionen bestimmt.

Die Arbeit wurde im Jahr 1932 im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule München ausgeführt. Herrn Geheimrat Prof. Dr. J. Zenneck bin ich für sein Interesse an der Arbeit und für die Bereitstellung der Institutsmittel zu großem Dank verpflichtet. Ebenso spreche ich Herrn Prof. Dr. E. v. Angerer für die Anregung zu vorliegender Arbeit und für ihre stete Förderung durch wertvolle Beratung und Hilfe auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aus.

München, den 30. Juni 1933, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 4. Juli 1933.)

Über die Kapazitätsgrößen des Quadrantelektrometers nach Dolezalek.

Von G. Nadjakoff.

§ 1. Kürzlich haben wir zwei Methoden zur Bestimmung aller wichtigen elektrometrischen Größen, einschließlich der wahren Kapazität des Elektrometers ohne die nötigen Zuleitungen, vorgeschlagen, indem wir zeigten, daß ein und dieselbe Formelgruppe nach den beiden Methoden für die drei Torsionselektrometer: Quadrant E, Binant E und Duant E angewandt werden kann[1]).

Unsere früheren experimentellen Untersuchungen über das Quadrantelektrometer wurden mit den Quadrantelektrometer nach Debierne und Dolezalek-Max Kohlscher Konstruktion ausgeführt. In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse unserer experimentellen Untersuchungen mit dem präzis hergestellten Quadrantelektrometer nach Dolezalek-Bartelsscher Konstruktion dargelegt. Es ist eins der meist verbreiteten Elektrometer, auf das sich nämlich die bisherigen Daten in der Literatur beziehen[1]).

Die Untersuchungen wurden nach der zweiten Methode mit zwei Aufhängedrähten (Länge 4,6 cm, mittlere Dicke 7,5 μ bzw. 5,5 μ) bei Quadranten und Nadelschaltungen ausgeführt.

Die Kapazität des isolierten Systems besteht aus der eigenen Kapazität des Elektrometers, der des Etalonkondensators nach Moulin (Induktionskoeffizient $C_e = 30{,}0$ cm) und der Kapazität des sie verbindenden Leiters B (Fig. 1) von 1 m Länge, elektrostatisch mit einer geerdeten Röhre geschützt. Eventuell läßt sich die Kapazität des Systems vermöge dem Kondensator nach Gerdien erhöhen. Der elektromagnetische Schlüssel wirkt auf der Schraube des entsprechenden Quadrantenpaares bei Quadrantenschaltung (Fig. 1), oder auf dem Aufhängesystem bei Nadelschaltung. Als elektromagnetischer Schlüssel wurde eine gewöhnliche elektrische Klingel benutzt, wobei an Stelle des metallischen Kügelchens eine enge metallische Röhre verlötet wird, in der leicht ein Stift aus Platindraht mit 0,5 mm Dicke und etwa 1 cm Länge hineingesteckt werden kann. Dieser Platinstift, wenn der Elektromagnet nicht in Wirkung gesetzt wird, berührt einen Streifen aus Platinblech, der an der entsprechenden elektrometrischen Schraube befestigt und etwa 1 mm breit und 1 cm lang ist. Die leichte Herausnahme des Platinstiftes und Streifens gestattet ihre gute Reinigung zwecks Beseitigung der störenden Berührungselektrizität. Eine metallische Hülle A von 3 cm Durchmesser umfaßt

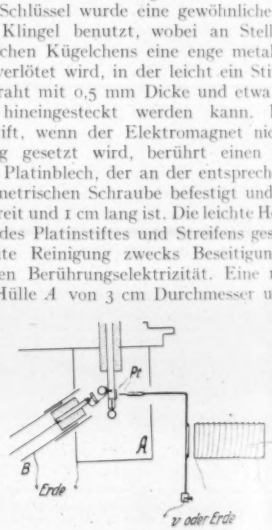

Fig. 1.

die Elektrometer-Schraube und schützt das isolierte System vor elektrostatischen Einflüssen. Zwei passende Öffnungen in A ermöglichen die Wirkung des elektromagnetischen Schlüssels sowie das Hindurchgehen des Verbindungsleiters B. Der Leiter B kann evtl. von dem Elektrometer entfernt werden, wobei die wahre Kapazität

1) G. Nadjakoff, Jahrb. d. Univ. Sofia, Physikal.-mathemat. Fak. **27** (1), 235, 1930/31; C. R. **193**, 356, 1931 (erste Methode); Physik. Zeitschr. **33**, 135 und 345, 1932 (zweite Methode).

1) Siehe die Fußnote (2) in Physik. Zeitschr. **33**, 135, 1932.

des isolierten Systems den möglichst kleinsten Wert c_0 — die Eigenkapazität des Elektrometers — erreicht. Der kleine Platinstreifen auf der Elektrometer-Schraube hat offenbar keinen Einfluß auf den Betrag der wahren Kapazität des Elektrometers. Die geringen Nadelverschiebungen in der Elektrometer-Schachtel als auch die Verschiebungen der Schutzhülle A von deren symmetrischen Lagen rufen nur schwache Änderungen des Wertes c_0 hervor.

Zur Berechnung der elektrometrischen Größen stellt sich bei gegebener Hilfsspannung V die Messung der Spannungsempfindlichkeit ε Skt/Volt, der Ladungsempfindlichkeit ε' Skt/Volt·cm für einen Wert der Kapazität des isolierten Systems, wie auch der Verhältnisse $p = \frac{\alpha}{\alpha'}$ und $p_0 = \frac{\alpha_0}{\alpha_0'}$, als notwendig heraus. Die Kenntnis der mechanischen und elektrischen Direktionskräfte erfordert auch die Messung der ε wenigstens für noch einen Wert der Hilfsspannung.

Die Ausschläge α und α', die in dem Verhältnis p vorkommen, sind in folgender Weise erhalten: Bei gegebener Kapazität des isolierten Systems wird die Nadel auf den beliebig in Skalenteilen gemessenen Winkel α abgelenkt, der durch gewisse, durch den Kondensator induzierte elektrische Ladung oder mit der Anwendung einer passenden Spannung vermöge des Schlüssels und Isolierung des Systems, hervorgerufen wird. Ist die Isolierung des Systems eine genügende, so nimmt der Ausschlag α für eine Zeit von 1 Minute nicht merklich ab, die für die Ablesung des darauffolgenden Ausschlags α' ausreicht[1]). Vermöge einer momentanen Erdung des isolierten Systems kehrt die Nadel zu ihrer Nullage zurück und setzt sich in Stillstand bei einem kleineren Ausschlag α'. Das Verhältnis beider Ausschläge α und α' ergibt p. Man kann aber α' als Anfangsausschlag betrachten und durch wiederholte Wirkung des Schlüssels einen anderen, noch kleineren Ausschlag α_1' erhalten, usw. Man erhält also in dieser Weise in kurzer Zeit eine ganze Reihe von Ausschlägen:

$$\alpha, \alpha', \alpha_1', \alpha_2', \ldots$$

samt der entsprechenden Reihe von Werten für p:

$$\frac{\alpha}{\alpha'}, \frac{\alpha'}{\alpha_1'}, \frac{\alpha_1'}{\alpha_2'}, \ldots$$

Es wird von den zahlreichen Werten für p der Mittelwert genommen, wodurch sich die Genauigkeit der Methode erheblich vergrößert.

In derselben Weise erhält man, wenn die Kapazität des isolierten Systems nur die des Elektrometers ist, von einem beliebigen Anfangsausschlag α_0 auch eine beliebige Reihe von Werten für das Verhältnis p_0. Vor der Berechnung der ε, ε', p und p_0 aus den entsprechenden Skalenablesungen werden die letzten auf den Winkel reduziert.

Die Berechnung der elektrometrischen Größen geschieht nach der in der früheren Arbeit aufgestellten Formelgruppe[2]).

In Tabelle I und II sind die Ergebnisse einiger Messungsreihen für die Kapazitäten des isolierten Systems c und c_0, bei Quadrantenschaltung und zwei Aufhängedrähten angegeben.

Die Tabellen III und IV liefern auch einige Messungsreihen bei Nadelschaltung[3]), denselben

Tabelle I und II.

Quadrantenschaltung. Aufhängedrähte: 4,6 cm, 7,5 μ bzw. 5,5 μ. Skalenabstand 1 m. Skt = mm.

$V = v_2$ in Volt	ε in Skt/V	ε' in Skt/V·cm	$p = \frac{\alpha}{\alpha'}$	$p_0 = \frac{\alpha_0}{\alpha_0'}$	β cm/Skt	c cm	c_0 cm	$a = \beta\varepsilon' V$ cm[1])	$\gamma = c_0 + a$ cm[1])	$D = R + rV^2$[4])
41,1	401,0	4,54	5,884	2,114	$9{,}11 \cdot 10^{-4}$	73,35	16,72	14,93	31,7	$0{,}927 \cdot 10^{-4}$
81,9	771,6	5,91	2,285	1,293	$9{,}05 \cdot 10^{-4}$	73,45	16,73	57,3	74,0	$0{,}962 \cdot 10^{-4}$
122,8	1078,5	5,57	1,612	1,139	$9{,}06 \cdot 10^{-4}$	73,45	16,70	120,1	136,8	$1{,}032 \cdot 10^{-4}$
163,8	1312,0	4,895	1,377	1,086	$9{,}04 \cdot 10^{-4}$	73,45	16,75	195,0	211,7	$1{,}130 \cdot 10^{-4}$
			Mittel		$9{,}06 \cdot 10^{-4}$	73,43	16,73			$R = 0{,}91 \cdot 10^{-4}$
						$c - c_0 = 56{,}70$ cm				$r = +1 \cdot 10^{-9}$
41,4	1532	11,71	2,274	1,2905	$9{,}07 \cdot 10^{-4}$	73,35	16,70	57,5	74,2	$0{,}2447 \cdot 10^{-4}$
82,4	2587	9,72	1,380	1,0863	$9{,}05 \cdot 10^{-4}$	73,35	16,66	193,0	209,7	$0{,}2880 \cdot 10^{-4}$
123,4	3055	7,37	1,215	1,0400	$9{,}05 \cdot 10^{-4}$	73,4	16,72	341,3	358,1	$0{,}3657 \cdot 10^{-4}$
165,0	3092	5,78	1,159	1,0360	$9{,}05 \cdot 10^{-4}$	73,4	16,63	461,5	478,7	$0{,}483 \cdot 10^{-4}$
			Mittel		$9{,}05 \cdot 10^{-4}$	73,38	16,68			$R_1 = 0{,}23 \cdot 10^{-4}$
						$c - c_0 = 56{,}70$ cm				$r = +1 \cdot 10^{-9}$

1) Bei schlechter Isolation muß man die entsprechende Korrektion für α' und α_0' hineinsetzen.

2) Physik. Zeitschr. **33**, 136, 1932.

3) Die elektrometrische Nadel wird zuletzt von G. Bartels aus Aluminiumfolien hergestellt; damit ist die evtl. Störung, die für unsere Methode bei Nadelschaltung mit Papiernadel vorkommt, vermieden.

4) Berechnet mit den mittleren Werten von β und c_0 bzw. c_0'.

Tabelle III und IV.

Nadelschaltung. Aufhängedrähte: 4,6 cm, 7,5 μ bzw. 5,5 μ. Skalenabstand 1 m. Skt = mm.

$V = v_1 - v_2$ in Volt	ε in Skt/V cm	ε' in Skt/V·cm	$p = \frac{\alpha}{\alpha'}$	$p_0 = \frac{\alpha_0}{\alpha'_0}$	β cm/Skt	c' cm	c'_0 cm	$a = \beta\varepsilon V$ cm[1])	$\gamma' = c'_0 + a$ cm[1])	$D = R + r'V^2$[1])
41,3	208,7	2,69	9,95	2,708	$9{,}05 \cdot 10^{-4}$	69,85	13,32	7,80	21,2	$1{,}790 \cdot 10^{-4}$
82,05	170,7	2,064	6,525	2,058	$9{,}05 \cdot 10^{-4}$	70,05	13,41	12,68	26,0	$4{,}350 \cdot 10^{-4}$
123,35	128,7	1,527	5,86	1,930	$9{,}05 \cdot 10^{-4}$	69,95	13,37	14,37	27,7	$8{,}67 \cdot 10^{-4}$
164,55	101,3	1,189	5,64	1,882	$9{,}06 \cdot 10^{-4}$	70,1	13,33	15,10	28,46	$14{,}68 \cdot 10^{-4}$
			Mittel		$9{,}05 \cdot 10^{-4}$	69,99	13,36			$R = 0{,}92 \cdot 10^{-4}$
						$c' - c'_0 = 56{,}63$ cm				$r' = +50{,}8 \cdot 10^{-9}$
41,0	342,6	4,135	6,48	2,047	$9{,}10 \cdot 10^{-4}$	70,1	13,40	12,8	26,2	$1{,}077 \cdot 10^{-4}$
81,5	206,1	2,420	5,61	1,882	$9{,}04 \cdot 10^{-4}$	70,0	13,39	15,18	28,6	$3{,}574 \cdot 10^{-4}$
122,6	142,2	1,655	5,47	1,854	$9{,}02 \cdot 10^{-4}$	70,2	13,41	15,70	29,1	$7{,}80 \cdot 10^{-4}$
164,0	108,0	1,254	5,37	1,833	$9{,}05 \cdot 10^{-4}$	70,1	13,36	16,03	29,4	$13{,}73 \cdot 10^{-4}$
			Mittel		$9{,}05 \cdot 10^{-4}$	70,10	13,39			$R_1 = 0{,}235 \cdot 10^{-4}$
						$c' - c'_0 = 56{,}71$ cm				$r' = +50{,}2 \cdot 10^{-9}$

1) Berechnet mit den mittleren Werten von β und c_0 bzw. c'_0.

Aufhängedrähten und Kapazitäten c' und c'_0; die äußere, dem Elektrometer zugesetzte Kapazität bleibt dieselbe wie bei den ersten zwei Tabellen: $c' - c'_0 = c - c_0 = 56{,}7$ cm.

Die aus den verschiedenen Messungsreihen gefundenen Werte für die Kapazitäten c und c_0, c' und c'_0, die Differenzen $c - c_0$ und $c' - c'_0$ wie auch für die Kapazitätskonstante β zeigen, daß die Genauigkeit der Methode vollkommen hinreichend ist. Die Genauigkeit der vorliegenden experimentellen Untersuchungen ist größer als die in der früheren Arbeit, da Maßnahmen zur völligen Beseitigung der störenden Berührungselektrizität beim elektromagnetischen Schlüssel genommen sind.

Aus den Tabellen ergeben sich für die charakteristischen Größen des Quadrantelektrometers nach Dolezalek-Bartelsscher Konstruktion, die nicht von der Hilfsspannung und vom Aufhängedraht abhängen, die folgenden Werte:

1. Die Kapazitätskonstante

$$\underline{\beta = 9{,}05 \cdot 10^{-4}/\text{cm/Skt}}$$

(für Skalenabstand 1 m, Skt = mm) oder

$$\underline{\beta = 1{,}81 \text{ cm/abs.WE}}$$

bei gleicher Entfernung der Nadel von den Schachtelflächen.

2. Die wahre Kapazität des Elektrometers (ohne Zuleitungen)
bei Quadrantenschaltung $\underline{c_0 = 16{,}7 \text{ cm}}$,
bei Nadelschaltung $\underline{c'_0 = 13{,}4 \text{ cm}}$.

3. Der Koeffizient der elektrischen Direktionskräfte[1]) (Skalenabstand 1 m)

bei Quadrantenschaltung
$$\underline{r = +1 \cdot 10^{-9} \text{ cm/Skt}^2}$$
bei Nadelschaltung $\underline{r' = +50 \cdot 10^{-9} \text{ cm/Skt}^2}$.

Außerdem haben die Direktionskräfte der beiden ursprünglichen Aufhängedrähte, mit denen die Messungen ausgeführt wurden, die folgenden Werte:

$$R = 0{,}92 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Volt}^2 \cdot \text{cm}}{\text{Skt}^2} = 0{,}00408 \text{ Dyn} \cdot \text{cm},$$

$$R_1 = 0{,}235 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Volt}^2 \cdot \text{cm}}{\text{Skt}^2} = 0{,}00104 \text{ Dyn} \cdot \text{cm}.$$

In Fig. 2 ist auf Grund von experimentellen Daten, die z. T. in Tab. I und II gegeben sind, bei Quadrantenschaltung und für beide Aufhängedrähte der Verlauf der Spannungs- und Ladungsempfindlichkeiten bei verschiedenen Kapazitäten sowie der wirksamen Kapazität des Elektrometers bzw. der scheinbaren Zunahme der Kapazität in Abhängigkeit von der Hilfsspannung angegeben worden.

Fig. 3 liefert gemäß den teilweise in Tab. III und IV enthaltenen Angaben den Verlauf derselben Größen bei Nadelschaltung.

§ 2. Die Spannungsempfindlichkeit ε passiert das Maximum für den Wert

$$V' = \sqrt{\frac{R}{r}} \qquad (1)$$

der Hilfsspannung.

Die Ladungsempfindlichkeit ε' besitzt auch ein Maximum für den Wert

$$V'' = \sqrt{\frac{cR}{\beta^2 + cr}} \qquad (2)$$

der Hilfsspannung. V'' ist stets kleiner als V', indem sie mit Vergrößerung der Kapazität c des

1) Die Werte der r und r' sind abgerundete Mittelwerte; sie beziehen sich in der Tat nur auf unsere elektrometrische Nadel, und zwar bei ihrem deformierten Zustand während den Messungen, da r und r' in Abhängigkeit von der Deformation der Nadel variieren.

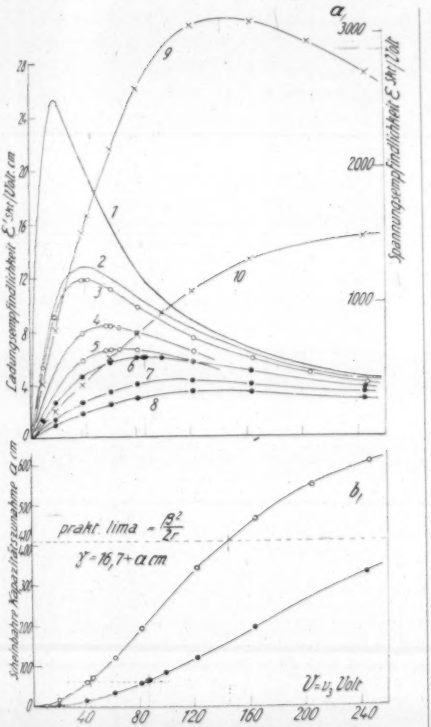

Fig. 2. a) Die Ladungsempfindlichkeitskurven 1, 3, 4, 5 — bei Kapazitäten von bzw. $c_0 = 16{,}7$ cm, $c_1 = 73{,}4$ cm, $c_2 = 138{,}7$ cm, $c_3 = 207$ cm und Aufhängedraht 4,6 cm, 5,5 μ; 2, 6, 7, 8 — bei denselben Kapazitäten und Aufhängedraht 4,6 cm, 7,5 μ; 9, 10 — der Verlauf der Spannungsempfindlichkeit für dieselben zwei Aufhängedrähte. Quadrantenschaltung.

b) Verlauf der scheinbaren Zunahme a der Kapazität bzw. der wirksamen Kapazität γ des Elektrometers bei Quadrantenschaltung und für dieselben zwei Aufhängedrähte.

isolierten Systems gegen V' konvergiert. Da die günstigste Hilfsspannung zur Messung von Spannungen und Ladungen diejenige ist, bei der ε und ε' Maximum erreichen, so kann ersichtlich V'' als praktische obere Grenze der Hilfsspannung angenommen werden. Messungen bei höheren Hilfsspannungen haben keinen Sinn. Gleichzeitig können statt den höchstmöglichen oberen Grenzen für die scheinbare Zunahme a der Kapazität und die wirksame Kapazität γ des Elektrometers die entsprechenden praktischen oberen Grenzen für a und γ aufgesucht werden:

Die wirksame Kapazität des Elektrometers ist also

$$\gamma = c_0 + a, \tag{3}$$

worin das veränderliche Glied die scheinbare Zunahme der Kapazität

$$a = \frac{\beta^2 V^2}{R + r V^2} \tag{4}$$

darstellt. Die höchste obere Grenze der a ist

$$a' = \lim_{V = \infty} a = \frac{\beta^2}{r}, \tag{5}$$

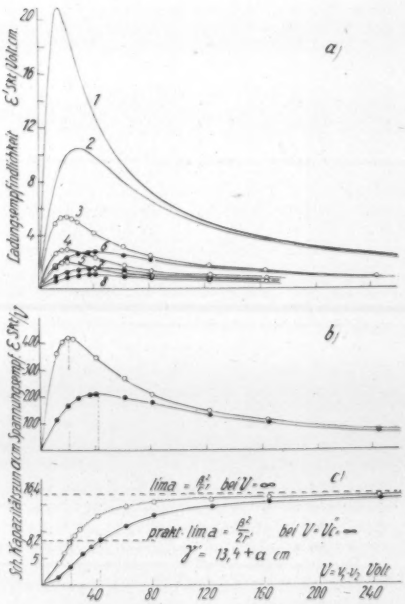

Fig. 3. a) Die Ladungsempfindlichkeitskurven 1, 3, 4, 5 — bei Kapazitäten von bzw. $c'_0 = 13{,}4$ cm, $c'_1 = 70{,}0$ cm, $c'_2 = 135{,}4$ cm, $c'_3 = 204$ cm und Aufhängedraht 4,6 cm, 5,5 μ; 2, 6, 7, 8 — bei denselben Kapazitäten und Aufhängedraht 4,6 cm, 7,5 μ Nadelschaltung.

b) Verlauf der Spannungsempfindlichkeit für dieselben zwei Aufhängedrähte.

c) Verlauf der scheinbaren Zunahme a der Kapazität bzw. der wirksamen Kapazität γ' des Elektrometers bei Nadelschaltung und für dieselben zwei Aufhängedrähte.

bzw. die höchste obere Grenze der wirksamen Kapazität des Elektrometers

$$\lim \gamma = c_0 + \frac{\beta^2}{r}. \qquad (5')$$

Der Wert der a bei der günstigsten Hilfsspannung V'' für gegebene c und R ist

$$\underset{V=V''}{a} = \frac{\beta^2 c}{\beta^2 + 2cr}. \qquad (6)$$

Dieser Wert von a hängt nicht von R ab, d. h. vom Aufhängedraht, sondern nur von dem Wert der wahren Kapazität c des isolierten Systems. Das bedeutet aber, daß die scheinbare Zunahme der Kapazität dieselbe für verschiedene Aufhängedrähte nach ein und derselben c ist, wenn nur die Ladungsmessungen stets bei den günstigsten Hilfsspannungen V'' ausgeführt werden. Gleichzeitig sind V'' und max ε' bei gegebener c ganz verschieden für verschiedene Aufhängedrähte. Das Gesagte geht aus den Fig. 2 und 3 hervor. In der Fig. 2a entsprechen z. B. die Maximalwerte der ε' bei Kapazität $c = 73{,}4$ cm für beide Drähte den Hilfsspannungen V'' bzw. 43 und 87 Volt, wobei die aus den entsprechenden zwei Kurven in Fig. 2b entnommenen Werte der a gleich sind (63 cm). Diese Angaben sind auf den Kurven selbst mit vertikalem Striche eingetragen. Aus (3) folgt, daß auch die Kapazität γ des Elektrometers bei denselben Bedingungen dieselbe bleibt, unabhängig vom Aufhängedraht.

Der Wert von a (6) nimmt mit Vergrößerung der Kapazität c zu und erreicht den höchsten Wert, wenn $c = \infty$. Diese praktische obere Grenze der a wird

$$a'' = \lim_{V=V'',\, c=\infty} a = \frac{\beta^2}{2r}. \qquad (7)$$

Die letzte Grenze ist doppelt so klein als der höchstmögliche Wert a' der scheinbaren Zunahme der Kapazität. Beide Grenzwerte der a sind an der Fig. 3c bezeichnet und an der Fig. 2b nur der Grenzwert (7). Da bei Nadelschaltung[1]) der Koeffizient der elektrischen Direktionskräfte r' bedeutend groß ist, so ist auch die höhere Grenze (5) der a angenähert, bei verhältnismäßig nicht zu hohen Hilfsspannungen. Bei Quadrantenschaltung (Fig. 2b) wäre die Grenze (5) bei erheblich hohen Spannungen, welche die Nadel deformieren, erreicht, wodurch r sich ändert, und die Kurven und deren Grenzwerte weichen von den theoretisch erwarteten ab. Es folgt, daß die scheinbare Zunahme a der Kapazität praktisch von 0 bis $\frac{\beta^2}{2r}$ variiert, und die Werte der wirksamen Kapazität γ des Elektrometers werden nach (3) entsprechend zwischen c_0 und $c_0 + \frac{\beta^2}{2r}$ liegen. Diese praktischen Grenzen für a und γ sind geeigneter als ihre möglichen endlichen Grenzen bei einem Elektrometer mit positiven elektrischen Direktionskräften, auf welche wir früher aufmerksam gemacht haben[1]). Sie sind auch vom Aufhängedraht unabhängig.

Die Zahlenwerte dieser praktischen Grenzen der a bzw. γ für unser Elektrometer sind:

1. Bei Quadrantenschaltung: a — von 0 bis 410 cm, γ — von 16,7 bis 427 cm, bei praktischer oberer Grenze V' des Hilfspotentials 150 Volt für den feineren und 300 Volt für den gröberen Aufhängedraht.
2. Bei Nadelschaltung: a — von 0 bis 8,2 cm, γ' — von 13,4 bis 21,6 cm, bei praktischer oberer Grenze V' des Hilfspotentials 21,6 Volt für den feineren und 43 Volt für den gröberen Aufhängedraht.

§ 3. Aus den Daten für

$$D = R + rV^2$$

in der letzten Spalte der Tabellen bei verschiedenen Werten für V sind die Werte für R und r berechnet worden. Die letzte Gleichung stellt im Koordinatensystem (D, V^2) die Gleichung einer Geraden dar. Die graphische Darstellung hat vor der Berechnung den Vorzug, daß die Abweichungen einzelner Punkte von dem geradlinigen Verlauf bei gewissen Hilfsspannungen auf Änderungen des Koeffizienten r und folglich auch auf Änderungen der Empfindlichkeiten von den theoretisch erwarteten hinweisen. In dieser Weise ersieht man, daß bei hohen Hilfsspannungen je größere Änderungen des r auftreten, welche allmählich zunehmen in Abhängigkeit von der Dauer der Zeit, während der die hohe Hilfsspannung angewandt wird. Die plötzliche Rückkehr zu einer niedrigeren Hilfsspannung zeigt auch, daß r sich geändert hat. Nach gewisser Zeit kehrt aber r allmählich zu seinem ursprünglichen Wert zurück. Das zeigt, daß die hohe Hilfsspannung wegen elektrostatischen Wechselwirkungen Deformationen der elektrometrischen Nadel hervorgerufen hat und daher auch Änderungen des r. Ist V erheblich groß, so kann eine beständige Deformation der Nadel erfolgen, die dann einen neuen Wert des r auch bei niedrigeren Hilfsspannungen bedingen würde.

Es kann eine Kontrolle der Ergebnisse für β und c (ausschließlich der wahren Kapazität c_0

[1]) Bei Nadelschaltung müssen in den obigen Formeln die entsprechenden Kapazitäten und der Koeffizient r' statt r gesetzt werden.

[1]) Physik. Zeitschr. **33**, 139, 1932.

des Elektrometers) nach der Methode von Harms[1]) gemacht werden, indem man aus seiner elektrometrischen Gleichung

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon'} = c + \beta \varepsilon V$$

hinausgeht und die experimental gefundenen Werte für ε, ε' und V in den ersten drei Spalten unserer Tabellen mitberücksichtigt. Die Ergebnisse aus den Berechnungen oder aus den Kurven der Harmsschen Gleichung (in dem Koordinatensystem ε/ε', εV) fallen mit den nach unserer Methode erhaltenen zusammen.

Zusammenfassung.

Es wurden experimentelle Untersuchungen mit dem Quadrantelektrometer nach Dolezalek-Bartelsscher Konstruktion (Elektrometer mit positiven elektrischen Direktionskräften: r und $r' > 0$) bei Quadrant- und Nadelschaltungen und zwei Aufhängedrähte nach einer vom Verfasser früher vorgeschlagenen Methode angestellt.

Die Zahlenwerte der charakteristischen Größen dieses Elektrometers, die von der Hilfsspannung und dem Aufhängedraht nicht abhängen, sind gegeben.

Es ist gezeigt worden, daß es keinen Sinn hat, Messungen von Spannungen und Ladungen bei Hilfsspannungen höher als $V' = \sqrt{\frac{R}{\gamma}}$ anzustellen. Dieser Grenzwert der Hilfsspannung kann aber bei Nadelschaltung und feinen Aufhängedrähten bedeutend niedriger sein (Fig. 3b). In Verbindung mit dieser praktischen Grenze der Hilfsspannung sind auch die praktischen Grenzen der wirksamen Kapazität γ des Elektrometers angegeben worden. Ihre Zahlenwerte bei Quadranten- und Nadelschaltung sind auch gegeben.

Es wurde in anschaulicher Weise graphisch der Verlauf der scheinbaren Zunahme a der Kapazität bzw. der wirksamen Kapazität γ des Elektrometers im Zusammenhang mit den graphischen Bildern der Ladungs- und Spannungsempfindlichkeiten bei Quadrantenschaltung wie auch bei Nadelschaltung dargestellt.

Es wurde außerdem gezeigt, daß bei hohen Hilfsspannungen Deformationen der Nadel des Elektrometers und daher auch Änderungen des r auftreten, welche ihrerseits Abweichungen im graphischen Verlauf aller von r abhängigen Größen, z. B. ε, ε', a und γ, und folglich Verschiebungen derer Maxima und Grenzwerte verursachen.

Auch an dieser Stelle möchte ich meinen großen Dank der Firma G. Bartels in Göttingen für die Liebenswürdigkeit, mit welcher sie mir einen Präzisionsquadrantelektrometer nach Dolezalek zu diesen Untersuchungen zur Verfügung stellte, aussprechen.

Sofia, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 6. Juli 1933.)

1) F. Harms, Ann. Phys. **10**, 816, 1903.

Die Suszeptibilitäten paramagnetischer Lösungen.

Von E. Vogt.

Zu den gleichbetitelten Ausführungen von Herrn Gorter[1]), die sich gegen die Bemerkungen von Herrn Fahlenbrach[2]) über die Deutung seiner magnetischen Befunde an Lösungen von Salzen aus der Eisenreihe wenden, sei auf zwei Punkte hingewiesen, die bei der Diskussion vielleicht nicht ganz deutlich geworden sind.

1. Fahlenbrachs Deutung von „Weißschen Geraden" im Sinne des „Bahnkopplungseffektes" benutzt die ursprünglichen theoretischen Anschauungen von Stoner und van Vleck, wie sie etwa in van Vlecks Buch[3]) formuliert sind. Diesen Vorstellungen entspricht freilich nicht seine spezielle Vermutung, daß die Auslöschung der Bahnmomente durch die Wechselwirkung der gelösten Ionen erfolgt, eine Ansicht, die sich jedoch im Prinzip leicht ersetzen läßt durch die von van Vleck selbst[4]) angedeutete Vermutung, daß in Lösungen die Symmetrie der Lösungsmittelhüllen für den Grad der Bahnkopplung maßgebend ist[5]).

Die Diskussion von Herrn Gorter stellt Widersprüche fest zu den Erwartungen, die aus der verfeinerten, die speziellen Elektronenkonfigurationen der einzelnen Ionen behandelnden Theorie[6]) sich ergeben; hiernach wären jedenfalls für Cr^{+++} und Ni^{++} kaum so große Θ-Werte verständlich, und diese Ionen sollten auch weitgehend gegen Unsymmetrien des elektrischen Feldes in der Lösungsmittelhülle stabil sein; für Co^{++} freilich liegen wohl nicht so bestimmte theoretische Erwartungen vor. Der „Bahnkopplungseffekt" als Ursache für Θ, den ja Gorter unter den möglichen Interpretierungen des Weißschen Gesetzes nicht aufgeführt hat, würde, worauf mich Herr Gorter brieflich hinwies, in seiner Interpretierung 2 enthalten sein; denn die verfeinerte Theorie

1) C. J. Gorter, Physik. Zeitschr. **34**, 462, 1933.
2) H. Fahlenbrach, Physik. Zeitschr. **34**, 204, 1933.
3) J. H. van Vleck, The Theories of electric and magnetic Susceptibilities, Oxford 1932.
4) J. H. van Vleck a. a. O. S. 293.
5) E. Vogt, Physik. Zeitschr. **34**, 207, 1933.
6) Zur Literatur vgl. C. J. Gorter a. a. O.

betrachtet die individuellen Energieniveaus, so wie sie sich unter dem Einfluß der Umgebung aufgespalten haben, unter der Annahme, daß sie einer Boltzmann-Verteilung unterliegen. – Im übrigen zeigen jedoch die erwähnten theoretischen Arbeiten, daß die Darstellung der Messungen im $^1/\chi$-T-Diagramm überhaupt als wenig rationell zu betrachten ist.

2. Fahlenbrachs Deutung basiert wesentlich auf seinem Befund, daß Verdünnung die scheinbare Magnetonenzahl von Co^{++} und Ni^{++} erhöht, die von Cr^{+++} dagegen erniedrigt, während die von Fe^{+++} unabhängig von der Verdünnung bleibt. Gerade so würde bei den drei Ionentypen nach der Theorie eine Aufhebung der „Auslöschung des Bahnmoments" wirken. Genau die gleiche Vorstellung ist es aber qualitativ, wenn Gorter unter den beiden von ihm angeführten positiven Deutungsmöglichkeiten auf das Vorzeichen des Bahnmagnetismus hinweist.

Die Kritik von Herrn Gorter hat mit Recht betont, daß man bei Lösungen nicht ohne weiteres aus den $^1/\chi$-T-Geraden Magnetonenzahlen berechnen darf, und daß bei den Lösungen Änderungen des mittleren Ionenmoments auch mit der Temperatur hineinspielen können. Andererseits spricht doch wohl Fahlenbrachs Befund dafür, daß diese Momentänderungen nicht von ganz unübersehbaren Komplexbildungen herrühren, sondern daß der Zusammenhang zur Quantentheorie der Ionenmomente noch recht deutlich hervortritt.

Eine genauere Deutung muß freilich weiteren experimentellen und theoretischen Untersuchungen überlassen bleiben.

Marburg (Lahn), Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 10. Juli 1933.)

BESPRECHUNGEN.

E. Lechers Lehrbuch der Physik für Mediziner, Biologen und Psychologen. VII. Aufl. Bearbeitet von St. Meyer und E. Schweidler. IX und 473 S. Mit 225 Abb. Leipzig 1933. B. G. Teubner. Geb. RM 16.20.

Gegenüber der 6. Aufl. (vgl. d. Zeitschr. **33**, 308, 1932) ist die neue nicht wesentlich geändert worden. Der Abschnitt V über Strahlungsenergie ist etwas umgestaltet worden. Durch zahlreiche kleine Ergänzungen, die neuesten Fortschritte der Forschung betreffend, wird dies ausgezeichnete Lehrbuch dem heutigen Stand der Wissenschaft voll gerecht.

H. Sack.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule München Dr. Hans Schmid und an der Universität Greifswald Dr. Otto Neuenhoeffer für Chemie, an der Universität Zürich Dr. Johann Jakob Burckhardt für Mathematik.

Ernannt: Der ord. Professor für Mechanik und mathematische Physik an der Universität Upsala, Dr. Carl Wilhelm Oseen, zum Vorsteher des neuerrichteten Nobel-Instituts für Physik in Stockholm, die Privatdozenten an der Universität Basel Dr. Friedrich Bürkli (wissenschaftliche Photographie) und Dr. Hans Erlenmeyer (anorganische Chemie) zu a. o. Professoren ebenda, Dr. L. H. Briggs zum Dozenten für organische Chemie am Auckland University College (New Zealand), der Privatdozent für theoretische und technische Mechanik an der Universität Leipzig Dr. Harry Schmidt zum a. o. Professor ebenda, der Privatdozent für Chemie an der Universität Rostock Dr. Franz Bacher zum a. o. Professor ebenda, der Privatdozent für anorganische und analytische Chemie an der Bergakademie Freiberg Dr. R. Höltje in gleicher Eigenschaft an der Technischen Hochschule Danzig (mit Lehrauftrag für analytische Chemie), der a. o. Professor der Physik an der Universität Kiel Dr. Hermann Zahn zum Direktor des Physikalischen Instituts in Ankora.

Vom Lehramt zurück: Der ord. Professor für technische Chemie an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Ernst Terres, der ord. Professor für technische Physik an der Universität Köln Dr. Hans Rukop, der Privatdozent für Physik an der Universität München Dr. Hans Bethe, der ord. Professor der chemischen Technologie an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Paul Askenasy, der ord. Professor der Mathematik an der Universität Wien und Honorardozent für Versicherungsmathematik an der Technischen Hochschule Wien Dr. Alfred Tauber, der ord. Professor für Elektrotechnik an der Technischen Hochschule Stuttgart Immanuel Herrmann.

Gestorben: Der a. o. Professor der Chemie an der Universität Bonn Dr. Julius Gewecke, der ord. Professor für chemische Ingenieurwissenschaft am Massachusetts Institute of Technology in Cambridge Mass. Dr. William P. Ryan.

Gesuche.

Theoretischer
Physiker,
habilitiert, sucht planmäßige Assistentenstelle. Zuschriften unter **P. Q. 75709** an den Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1, erbeten.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig.